



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Audrius Varnagiris

**FILTRŲ UŽPILDŲ, SUDARYTŲ IŠ GAMTINIŲ AR PERDIRBTŲ
MEDŽIAGŲ, GEBOS ŠALINTI IŠ NUOTEKŲ FOSFORO JUNGINIUS,
TYRIMAI IR ANALIZĖ**

**RESEARCH AND ANALYSIS OF THE ABILITY TO REMOVE
PHOSPHORUS COMPOUNDS FROM WASTEWATER OF FILTER FILLER
COMPRISED OF NATURAL OR RECYCLED MATERIALS**

Baigiamasis magistro darbas

Vandens ūkio inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX035

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2025

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Audrius Varnagiris

**FILTRŲ UŽPILDŲ, SUDARYTŲ IŠ GAMTINIŲ AR PERDIRBTŲ
MEDŽIAGŲ, GEBOS ŠALINTI IŠ NUOTEKŲ FOSFORO JUNGINIUS,
TYRIMAI IR ANALIZĖ**

**RESEARCH AND ANALYSIS OF THE ABILITY TO REMOVE
PHOSPHORUS COMPOUNDS FROM WASTEWATER OF FILTER FILLER
COMPRISED OF NATURAL OR RECYCLED MATERIALS**

Baigiamasis magistro darbas

Vandens ūkio inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX035

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vadovė

Prof., dr. Aušra Mažeikienė
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Lietuvių kalbos konsultantė

dr. Vitalija Karaciejūtė
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vilnius, 2025

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Studijų kryptis: Aplinkos inžinerija

Studijų programa: Vandens ūkio inžinerija , valstybinis kodas 6211EX035

Specializacija: Vandens ūkio inžinerija

TVIRTINU

Katedros vedėjas

Aušra Zigmontienė

2025-05-26

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Nr. VIfm-23-9221

Vilnius

Studentas (-ė): Audrius Varnagiris

Baigiamojo darbo tema: Filtrų užpildų, sudarytų iš gamtinių ar perdirbtų medžiagų, gebos šalinti iš nuotekų nepageidaujamas medžiagas tyrimai ir analizė

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas pagal numatytą studijų kalendorinį grafiką.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Užduoties aprašas: Atlikti mokslinės-techninės literatūros apžvalgą apie fosforo junginių šalinimo iš nuotekų būdus ir priemones. Atlikti fosforo koncentracijų mažinimo valomose nuotekose technologijų darbo efektyvumo analizę. Pasirinkti keletą fosforą sorbuojančių medžiagų (natūralių ar gamybos atliekų), panaudoti jas eksperimentiniuose tyrimuose mažinant fosforo koncentracijas nuotekose. Ištirti nuotekų valymo, šalinant fosforą, efektyvumą bei jį sąlygojančius parametrus. Nubraižyti fosforo adsorbcijos izotermes, apskaičiuoti tiriamųjų medžiagų sorbcinę gebą. Atlikti mokslinę diskusiją palyginant gautus rezultatus su literatūroje pateiktais kitų sorbcinių medžiagų išbandymo rezultatais. Pateikti išvadas ir rekomendacijas.

Vadovas profesorius Aušra Mažeikienė

Vilniaus Gedimino technikos universitetas	ISBN	ISSN
Aplinkos inžinerijos fakultetas	Egz. sk.	
Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra	Data-.....-.....	

Antrosios pakopos studijų Vandens ūkio inžinerijos programos magistro baigiamasis darbas	
Pavadinimas	Filtrų užpildų, sudarytų iš gamtinių ar perdirbtų medžiagų, gebos šalinti iš nuotekų nepageidaujamas medžiagas tyrimai ir analizė
Autorius	Audrius Varnagiris
Vadovas	Aušra Mažeikienė

	Kalba: lietuvių
--	------------------------

Anotacija
Magistro darbe „Filtrų užpildų, sudarytų iš gamtinių ar perdirbtų medžiagų, gebos šalinti iš nuotekų fosforo junginius, tyrimai ir analizė“ nagrinėjamas aktualus aplinkosaugos klausimas – perteklinio fosforo pašalinimas iš nuotekų, siekiant sumažinti eutrofikacijos poveikį paviršiniams vandens telkiniams. Tyrimo tikslas – ištirti įvairių geležies turinčių sorbentų efektyvumą fosforo junginių šalinimui iš biologiniu būdu jau išvalytų nuotekų. Darbo teorinėje dalyje analizuojama fosforo reikšmė ekosistemoms, galimi šalinimo metodai ir sorbentų tipai. Eksperimentinė dalis atlikta taikant trijų kolonėlių stendą su skirtingais užpildais, nuotekos buvo filtruojamos ir analizuojama PO4-P koncentracijos kaita. Gauti rezultatai parodė, kad plieno drožlės pasižymi didžiausiu efektyvumu, tačiau joms reikalingas aktyvavimo laikotarpis. Tyrimo rezultatai prisideda prie tvaresnių nuotekų valymo technologijų plėtros bei fosforo resursų tausojimo.

Prasminiai žodžiai: Fosforas, nuotekų valymas, sorbentai, adsorbicija, geležies junginiai.

<table border="1"> <tr><td>Vilnius Gediminas Technical University</td></tr> <tr><td>Faculty of Environmental Engineering</td></tr> <tr><td>Department of Environment Protection and Water Engineering</td></tr> </table>		Vilnius Gediminas Technical University	Faculty of Environmental Engineering	Department of Environment Protection and Water Engineering	<table border="1"> <tr> <td>ISBN</td> <td>ISSN</td> </tr> <tr> <td>Copies No.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Date-.....-.....</td> <td></td> </tr> </table>		ISBN	ISSN	Copies No.		Date-.....-.....	
Vilnius Gediminas Technical University												
Faculty of Environmental Engineering												
Department of Environment Protection and Water Engineering												
ISBN	ISSN											
Copies No.												
Date-.....-.....												
Master Degree Studies Water Engineering study programme Master Final Thesis												
Title	Research and Analysis of the Ability of Filter Fillings Made of Natural or Recycled Materials to Remove Unwanted Substances from Wastewater											
Author	Audrius Varnagiris											
Academic supervisor	Aušra Mažeikienė											
		Thesis language: Lithuanian										
Annotation												
The master's thesis "Research and analysis of the ability of filter fillers made of natural or recycled materials to remove phosphorus compounds from wastewater" examines a relevant environmental issue - the removal of excess phosphorus from wastewater in order to reduce the impact of eutrophication on surface water bodies. The aim of the study is to investigate the effectiveness of various iron-containing sorbents for the removal of phosphorus compounds from wastewater that has already been treated biologically. The theoretical part of the work analyzes the significance of phosphorus for ecosystems, possible removal methods and types of sorbents. The experimental part was carried out using a three-column stand with different fillers, wastewater was filtered and the change in PO₄-P concentration was analyzed. The results obtained showed that steel chips are characterized by the highest efficiency, but they require an activation period. The results of the study contribute to the development of more sustainable wastewater treatment technologies and the conservation of phosphorus resources.												
Keywords: Phosphorus, wastewater treatment, sorbents, adsorption, iron compounds.												

TURINYS

IVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	8
1.1. Fosforo junginiai, jų savybės ir poveikis aplinkai	8
1.2. Fosforo ištekliai gamtoje	8
1.3. Perteklinio fosforo poveikis ekosistemai.....	10
1.4. Fosforo koncentracija nuotekose ir jų reglamentavimas	11
1.5. Fosforo koncentracijų mažinimo valomose nuotekose technologijos	12
1.6. Fosforo šalinimo efektyvumas naudojant pirminio ir pagrindinio nuotekų valymo technologijas.....	15
1.7. Mažo debito įrenginiai.....	19
1.8. Fosforo šalinimo efektyvumas naudojant papildomo nuotekų valymo technologijas ir individualius nuotekų valymo įrenginius	22
1.9. Natūralūs sorbentai.....	25
1.10. Modifikuoti sorbentai	27
1.11. Klimato kaitos poveikis nuotekų valymo efektyvumui.....	29
1.12. Perdirbtų medžiagų taikymas fosforo šalinimui iš nuotekų	30
1.13. Pakartotinis naudojimas.....	31
1.14. Užpildo regeneravimas.....	32
2. FOSFORO JUNGINIŲ ŠALINIMO IŠ NUOTEKŲ, NAUDOJANT GELEŽIES TURINČIUS UŽPILDUS, METODIKA.....	33
2.1. Eksperimentinis stendas	33
2.2. Tyrimuose naudojami filtrų užpildai.....	34
2.3. Eksperimento eiga.....	37
3. TYRIMŲ REZULTATŲ ANALIZĖ	40
3.1. Gautų rezultatų analizė.....	51
IŠVADOS.....	53
REKOMENDACIJOS	54
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	55

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Fosforo akmens rezervai	10
1.2 pav. Pirminiai fosfatų kaupimosi šaltiniai	12
1.3 pav. N ir P grąžinimo chema	13
1.4 pav. Biologinio fosforo šalinimo principas.	18
1.5 pav. Anaerobinis ir aerobinis procesas.....	20
1.6 pav. Antrinio ir tretinio valymo technologijos	24
1.7 pav. Fosforo šalinimo geležies oksidais schema.....	27
2.1 pav. Eksperimentinis trijų kolonėlių stendas	33
2.2 pav. Plieno drožlės	36
2.3 pav. SBGx sorbentas ir užpildo antrajai kolonėlei paruošimas	37
3.1 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 1–5 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)	40
3.2 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 5–12 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)	41
3.3 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 12–18 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)	42
3.4 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 18–21 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)	42
3.5 pav. $\text{PO}_4\text{--P}$ šalinimo trijose kolonėlėse efektyvumas (%) pirmojo tyrimo metu	43
3.6 pav. Antrojo tyrimo ($C_2 = 9,5 \pm 0,6$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (1–5 filtravimo valanda),.....	45
3.7 pav. Antrojo tyrimo ($C_2 = 9,5 \pm 0,6$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (5–9 filtravimo valanda).....	45
3.8 pav. Trečiojo tyrimo ($C_3 = 5,7 \pm 0,5$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (10–13 filtravimo valanda).....	46
3.9 pav. Trečiojo tyrimo ($C_3 = 5,7 \pm 0,5$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (13–18 filtravimo valanda).....	47
3.10 pav. Ketvirtojo tyrimo ($C_4 = 47 \pm 2$ mg/l) rezultatai prieš kolonėlės regeneraciją.....	48
3.11 pav. Ketvirtojo tyrimo ($C_4 = 47 \pm 2$ mg/l) rezultatai po kolonėlės regeneracijos.....	48
3.12 pav. Fosforo sulaikymo efektyvumo kolonėlėje priklausomybė nuo nuotekų pH	49
3.13 pav. Sorbcijos izotermė	50

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Koaguliacinio šalinimo privalumai ir trūkumai.....	13
1.2 lentelė. Įvairios fizikinės, biologinės ir cheminės fosforo šalinimo technologijos, naudojamos vandens ir nuotekų valymo procesuose.....	16
3.1 lentelė. Sulaikyto fosforo masės skaičiavimai.....	49

IVADAS

Daugelis gėlavandenių telkinių visame pasaulyje susiduria su vis didėjančia išorine fosforo (P) apkrova, kuri kyla iš įvairių antropogeninių šaltinių, tokių kaip žemės ūkis, komunalinės nuotekos, pramoniniai išleidimai ir paviršinis nuotėkis. Remiantis Klimesk'iu ir kt. (2014), tokia fosforo apkrova kelia grėsmę natūralioms ekosistemoms, sukeldama eutrofikaciją – procesą, kai vandens telkiniuose dėl maistinių medžiagų pertekliaus pradeda sparčiai daugintis fitoplanktonas, ypač ciano bakterijos. Tai lemia deguonies kiekio sumažėjimą vandenyje, gyvūnų žūtį, biodaugialypiškumo nykimą ir žalingų toksinų atsiradimą, darantį poveikį tiek aplinkai, tiek žmonių sveikatai. Vienas didžiausių iššūkių yra ištirpusio fosforo, daugiausia orto fosfatų, šalinimas, nes šios formos yra lengvai prieinamos vandens organizmams ir turi didžiausią eutrofikacijos potencialą (Mendes ir kt., 2022). Priešingai nei netirpios fosforo frakcijos, kurios paprastai būna susijusios su kietosiomis dalelėmis ir gali būti pašalinamos sedimentacijos ar filtravimo būdu, ištirpęs fosforas reikalauja specifinių technologinių sprendimų. Tradiciniai prevencijos metodai, tokie kaip buferinės zonos, žaliųjų plotų įrengimas ar tręšimo režimų optimizavimas, dažniausiai yra veiksmingi tik ribojant bendrą fosforo srautą, bet ne specifines tirpias jo formas. Siekiant suvaldyti ištirpusio fosforo nuotėkį prieš jam pasiekiant vandens telkinius, vis dažniau taikomi konstrukciniai sprendimai – specializuoti filtravimo įrenginiai, kurie įrengiami tiesiogiai prieš nuotekų išleidimą arba nutekėjimo kanalų pabaigoje. Kaip nurodo Mažeikienė (2019), tokios sistemos tampa alternatyva įprastiniams biologiniams valymo etapams, ypač ten, kur būtina pasiekti žemus išleidžiamo fosforo koncentracijos lygius. Fosfatų šalinimui taikomi įvairūs technologiniai metodai. Tarp jų išsiskiria: 1) cheminis nusodinimas (naudojant Fe, Al arba Ca druskas), 2) biologinis pašalinimas (anaerobinių–aerobinių ciklų pagrindu), 3) struvitų kristalizacija ($MgNH_4PO_4$ susidarymas), 4) membraninės technologijos (pvz., atvirkštinė osmozė, nanofiltracija) bei 5) adsorbcija – ypač populiarėjanti dėl paprasto taikymo ir galimybės panaudoti perdirbtas medžiagas (Ban ir kt., 2023). Apskaičiuota, jog vienas fosforo kilogramas, patekęs į vandenį, patręšia vandenį sukeldamas apie 500 kg dumblių augimą. Fosfatai gali būti pašalinami įsteigus efektyvias nuotekų valymo technologijas (Venkiteshwaran ir kt., 2018). Paskutinis šių technologijų etapas galėtų būti adsorbcija. Svarbu parinkti efektyvius ir nebrangius sorbentus, kurie patys neužterštų valomų nuotekų ir, panaudoti nuotekų valymui, būtų regeneruojami arba tinkami antriam naudojimui.

Tiriamoji problema. Nuotekų valymas yra visame pasaulyje aktuali problema, siekiama nuotekas išvalyti taip efektyviai, kad jos neterštų gamtinio vandens. Šiandien nepageidaujamos medžiagos iš nuotekų nėra iki galo išvalomos, todėl ieškoma naujų būdų ir priemonių nuotekų taršai sumažinti. Buitinės nuotekos gali būti valomos fizikiniu, cheminiu ar biologiniu būdais, pastarasis yra plačiausiai naudojamas. Po biologinio valymo nuotekose dažnai dar lieka per dideli azoto ir fosforo junginių kiekiai, kurie gali sukelti gamtinio vandens telkinių eutrofikaciją (Mendes ir kt., 2022). Ypač pavojingas yra fosforas. Apskaičiuota, jog vienas fosforo kilogramas, patekęs į vandenį, patręšia vandenį sukeldamas apie 500 kg dumblių augimą. Fosfatai gali būti pašalinami įsteigus efektyvias nuotekų valymo technologijas (Venkiteshwaran ir kt., 2018).

Tyrimo aktualumas. Šiuo metu publikuojama daug mokslinės literatūros, kurioje aprašomi nauji metodai ir medžiagos, skirtos sulaikyti ir pašalinti fosforą iš vandeninių tirpalų. Ieškoma naujų sprendimų, kurie būtų efektyvūs, nebrangūs, nekenksmingi aplinkai. Didelis dėmesys yra skiriamas įvairių sorbentų naudojimui. Tiriama natūralūs ir modifikuoti sorbentai, tačiau susiduriama su prieštaravimu: sintetiniai ir modifikuoti sorbentai dažnai yra brangūs, o natūralūs sorbentai turi mažesnę fosforo sulaikymo gebą. Pastaruoju metu pradėti tirti sorbentai, pagaminti iš įvairių atliekų (moliuskų kiautų, statybinių medžiagų, turinčių kalcio, keramikos duženų, geležies oksidų nuosėdų ir kt.). Pastebėta, kad geležis pritraukia fosforą iš vandeninės terpės ir sudaro netirpius junginius. Didėja susidomėjimas geležies atliekų naudojimu vandens valymui ir fosfatų regeneravimui (Jjagwe ir kt., 2023).

Tyrimo tikslas. Darbo tikslas yra išbandyti geležies turinčių medžiagų efektyvumą sorbuoti tirpų fosforą iš realių, biologiniu būdu jau išvalytų, nuotekų.

Tyrimo objektas – fosforo junginiais užterštos nuotekos.

Tyrimo uždaviniai:

1. Apžvelgti mokslinę–techninę literatūrą apie fosforo šalinimo iš nuotekų būdus, išanalizuoti įvairių medžiagų efektyvumą sulaikyti fosforą iš vandeninių tirpalų.
2. Remiantis atlikta analize pasirinkti keletą geležies turinčių sorbentų, kurie būtų nepavojingos aplinkai atliekos; sudaryti metodiką, kaip šios medžiagos būtų panaudotos fosforo koncentracijai nuotekose mažinti.
3. Atlikti eksperimentinius tyrimus, surinkti duomenis apie biologiškai išvalytų nuotekų filtravimo per pasirusčius filtro užpildus eigą, fosforo šalinimo efektyvumo priklausomybes nuo valomų nuotekų savybių bei aplinkos sąlygų.
4. Darbe gautus rezultatus palyginti su mokslinėje literatūroje pateiktais rezultatais.

Tyrimo naujumas. Darbe fosforo šalinimui iš nuotekų pasirinktos plieno drožlės: atliekos, paimitos iš tekinimo staklių. Šios atliekos sudaro apsemto filtro užpildą, kuriame adsorbuojamas fosforas. Analizuojami biologiškai išvalytų nuotekų filtravimo per šį užpildą parametrai, fosforo šalinimo efektyvumo priklausomybės nuo valomų nuotekų savybių bei aplinkos sąlygų.

Tyrimo hipotezė. Pasirinkus tinkamą plieno drožlių užpildo aukštį, filtravimo greitį, esant būdingiems biologiškai išvalytų nuotekų rodikliams (temperatūrai, pH, BDS koncentracijai, skendinčiųjų medžiagų koncentracijai, fosforo ir azoto koncentracijai) bus galima fosforo koncentraciją nuotekose sumažinti $> 90 \%$.

Tyrimo praktinė reikšmė. Fosforas nepakankamai išvalytose nuotekose yra pavojingiausia biogeninė medžiaga, sukelianti vandens telkinių eutrofikaciją. Todėl atlikus eksperimentinius tyrimus, naudojant geležies turinčias atliekas, išvalant iš nuotekų fosforą, bus galima gautus rezultatus panaudoti aplinkos apsaugos, vandentvarkos srityse.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Fosforo junginiai, jų savybės ir poveikis aplinkai

Fosforas (P) yra esminis elementas visoms gyvybės formoms, nes jis sudaro svarbias biologines struktūras, tokias kaip DNR, RNR, ATP bei fosfolipidai. Nepaisant jo gyvybinės svarbos, fosforo trūkumas yra paplitusi problema daugelyje sausumos ekosistemų, ypač tose, kuriose dirvožemis yra degraduotas ar veikiamas intensyvios antropogeninės veiklos. Daugelyje natūralių ekosistemų fosforas egzistuoja daugiausia imobilizuotas formomis, kurios nėra tiesiogiai prieinamos augalams, pavyzdžiui, surištas su kalciumu, geležimi ar aliuminiu dirvožemio mineraluose (Lidbury ir kt., 2016). Šios fosforo formos, nors ir potencialiai gausios, tampa biologiniu požiūriu ribotos, nes jų mobilumas yra labai mažas. Dėl to tik nedidelė fosforo dalis yra augalams prieinama forma – tai tirpieji orto fosfatai, kurie augalų šaknų gali būti tiesiogiai pasisavinami. Kad augalai galėtų įsisavinti fosforą iš sudėtingesnių junginių, būtinas mikroorganizmų vykdomas mineralizacijos procesas, kuris organinį ar netirpių mineralų fosforą paverčia tirpiu (McLaren ir kt., 2020). Dirvožemio mikrobiota atlieka itin svarbų vaidmenį fosforo cikle. Skirtingose ekosistemose vyrauja skirtingos mikrobinės strategijos, susijusios su fosforo išteklių naudojimu. Pavyzdžiui, žemės ūkyje dažniau pasitaiko mikroorganizmų, kurie specializuojasi netirpių fosfatų tirpinime (pvz., *Bacillus* ir *Pseudomonas* genties bakterijos), tuo tarpu miško dirvožemiuose dažniau vyrauja mikroorganizmai, dalyvaujantys fosforo pernešime ir simbiozėje su augalų šaknimis, pvz., mikoriziniai grybai (Wu ir kt., 2021). Dirvožemio P ištekliai apima tris pagrindines formas: organinį fosforą (pvz., fitatą), neorganinius fosfatus (pvz., apatitus) bei mineralizuotas fosforo atsargas, dažniausiai susijusias su dirvožemio amžiumi ir jo cheminėmis savybėmis. Kuo senesnis dirvožemis, tuo daugiau fosforo yra surišta sudėtingomis formomis, todėl biologinis prieinamumas mažėja. Tai reiškia, kad senėjant dirvožemiui, augalų fosforo trūkumas tampa vis aktualesnis, nebent mikroorganizmų bendrijos gali efektyviai mobilizuoti šias atsargas. Ypatingą vaidmenį fosforo mobilizavime atlieka rizosferos mikrobiota – tai mikroorganizmų bendrija, gyvenanti aplink augalo šaknis. Šie mikroorganizmai ne tik mineralizuoja organinį fosforą, bet ir išskiria rūgštis bei fermentus (pvz., fosfatazes), kurie skatina fosforo išlaisvinimą iš dirvožemio kompleksų. Be to, simbiotiniai mikoriziniai grybai didina fosforo įsisavinimo plotą, išplėsdami augalų fosforo gavimo galimybes už tiesioginio šaknų kontakto zonos ribų. Atsižvelgiant į šiuos faktorius, tampa aišku, kad mikroorganizmų įtraukimas į tvarias žemės ūkio praktikas, pvz., naudojant biofertilizatorius arba natūralius dirvožemio stimulatorius, gali ženkliai pagerinti fosforo prieinamumą augalams. Tai ne tik sumažina priklausomybę nuo fosforo trąšų, bet ir padeda išlaikyti ilgalaikį dirvožemio derlingumą bei ekosistemų stabilumą. Todėl ateities tvarios žemdirbystės strategijos turėtų remtis mikrobinės bendrijos vaidmens optimizavimu fosforo cikle.

1.2. Fosforo ištekliai gamtoje

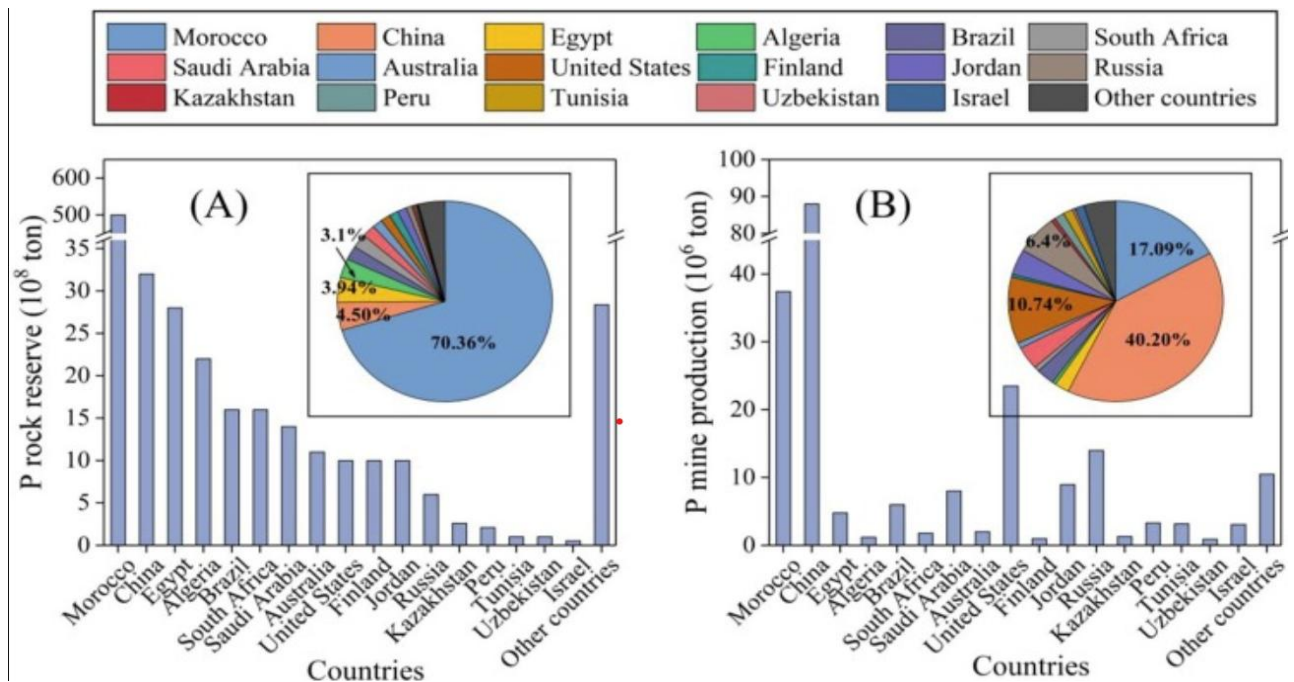
Fosforas (P) yra 11–as pagal gausumą elementas Žemės plutoje ir daugiausia randamas fosfatinėse uolienose. Jis yra daugelio svarbių biologinių junginių, įskaitant DNR, RNR ir fermentus, komponentas. Iš pradžių unikalus fosforo šaltinis augalams ir gyvūnams buvo uolienos, beveik visose jose buvo nedideli kiekiai fosforo, daugiausia fosfato (PO_4^{3-}) pavidalu. Antropogeniniai šaltiniai daugiausia prisideda prie padidėjusio fosforo patekimo į daugelį natūralių vandens ekosistemų. Tačiau šis fosforo padidėjimas turi būti kontroliuojamas, nes fosforo perteklius sukelia rimtų neigiamų pasekmių natūralioms vandens ekosistemoms. Milžiniškas pasaulio gyventojų skaičiaus augimas ir mitybos pokyčiai yra susiję su proporcingu fosforo poreikio maisto gamybai padidėjimu, kuris priklauso nuo mineralinių fosforo trąšų naudojimo. Atitinkamos fosforitų atsargos yra sutelktos Maroke, Vakarų Sacharoje, Kinijoje, JAV, Jordanijoje ir Pietų Afrikoje. Didelės ekonomikos, tokios kaip Vakarų Europos šalys ir Indija, neturi vidaus fosforo tiekimo ir yra priklausomos nuo importo. Tačiau fosforo atgavimas yra reikšmingesnis, nes kasmet sunaudojama apie 40 mln. tonų fosforo, nusodinant 7000 mln. tonų uolienų fosforo. Todėl po tam tikro laiko P turėtų nebeegzistuoti dėl

vienpusio naudojimo. Taigi, būtina perdirbti fosforą derliui, gyvulių pašarui ir žmonių mitybai gaminti. Ateities pasaulio ekonomika pereis nuo naftos prie fosforo, nes tik nedaugelis šalių turi fosforo atsargas (Williams, 2023). Todėl mokslininkai yra atsakingi už fosforo išgavimą ir naudojimą iš nuotekų ir kitų šaltinių. P savo biologinėse funkcijose negali būti pakeistas jokiais kitais elementais ir yra neatsinaujantis išteklius, kurio pasaulinės atsargos yra ribotos (skirtingai nuo azoto). Taigi, fosforo savybės, pasiskirstymas ir poveikis aplinkoje, atsižvelgiant į specifinį fosforo trūkumo ir perdirbimo/atgavimo aspektą, turi būti peržiūrėti ir įvertinti iš naujo. Pastaraisiais metais buvo sukurta daug naujų technologinių fosforo atgavimo metodų, o kai kuriais atvejais jie įgyvendinami visose sistemose. Be to, esamos P pramonės įmonės yra suinteresuotos ir gali savo procesuose gaminti P medžiagas (pvz., magnio amonio fosfatą (MAP)), kad pakeistų žalią fosfato rūdą ir gamintų tinkamus produktus, tokius kaip mineralinės trąšos (struvitas, vivianitas ir kt.), gyvūninės kilmės trąšos. pašarų, fosforo rūgšties ir net gryno P (P_4). P nėra gamtoje dėl didelio reaktyvumo, daugeliu atvejų jis būna fosfato pavidalu, kuris yra visiškai oksiduota P (Mejia Duque Torres ir kt., 2023).

Ekonomikos, žemės ūkio ir aplinkosaugos problemų centre fosforas yra esminis elementas, būtinas visai gyvybei Žemėje. Tai yra pagrindinis biocheminių medžiagų, tokių kaip DNR, ląstelių membranos ir baltymai, komponentas, funkcinis ląstelių energijos ciklą ir kaulų, stiebų ir šaknų sistemų struktūrinio vientisumo elementas (GÓMEZ–GALLEGO ir kiti., 2024). Gamtoje fosforas susidaro biogeochemiškai skaidant pradinę medžiagą (uolieną) ir susidaro dirvožemis ir nuosėdos. Dėl lėto fosforo atsinaujinimo dėl uolienų atmosferos ir maistinių medžiagų apykaitos, taip pat fosforo praradimo dėl erozijos ir išplovimo dirvožemis per ilgus geologinius laikotarpius tampa nederlingas. Dauguma dirvožemyje esančio fosforo yra mineralinių arba organinių kompleksų pavidalu, kurių biologinis prieinamumas labai skiriasi. Kadangi biologinis fosforo prieinamumas dažnai riboja pasėlių augimą, į dirvą reikia įpilti fosforo. Tradicinėje didelio našumo žemės ūkyje pirmiausia yra naudojamos mineralinės fosforo trąšos. Labiausiai paplitusias chemines fosforo trąšas sudaro biologiškai prieinamos kompozicijos, gautos iš fosforo turinčių mineralinių telkinių, kurie yra fiziškai ir cheminiai apdoroti. Tačiau šių cheminių trąšų efektyvumas yra mažas. Apskaičiuota, kad apie 70 % iš 45 mln. tonų fosforo trąšų, kasmet įterpiama į dirvą, pasėliai nepanaudojami. Trąšos virsta praktiškai neprieinamu fosforu žemės ūkio paskirties dirvose arba prarandamos iš dirvožemio, užteršdamos hidrosferą. Taigi, nuo kasybos ir žemės ūkio iki žmonių vartojimo, apskaičiuota, kad dėl neefektyvaus naudojimo prarandama iš viso 95 % fosforo, o tai įkūnija dabartinę linijinę fosforo ekonomiką (Walsh ir kiti., 2023).

Fosforo atsargos yra labai geografiškai koncentruotos, nes daugiau nei 80 % šiuo metu pasaulyje žinomų fosforo šaltinių yra keturiose didžiosiose šalyse: Maroke, Kinijoje, Egipte ir Alžyre. Pažymėtina, kad Kinija neseniai įvedė daugiau nei 100 % eksporto tarifą fosforo importui, kuris uždraudė bet koki eksportą, kad būtų užtikrintas tiekimas vidaus rinkoje (Cordell White, 2011). Dėl didelės fosforo tiekimo rizikos ir tokios pat didelės ekonominės svarbos Europos Komisija 2014 m. gegužę fosfatinę uolieną paskelbė kritine žaliava ES ekonomikai (Smol ir kt., 2020).

Kaip parodyta 1.1 paveiksle, nepaisant to, kad ES ekonomika yra didelė, dauguma šalių neturi vidaus fosforo tiekimo. ES tik Suomija turi keletą telkinių (žr. 1.1 pav.); Taigi, tai vienintelė valstybė narė, kurioje iškasamos fosfatinės uolienos (0,45 % viso pasaulio), kurios registruoti fosforo ištekliai siekia 1000 mln. tonų. Importuojama iki 84 % iškastinių fosfatų ir 100 % ES atsargų (Žaliavų tyrimo analizė (2020)). Per pastaruosius 20 metų (2000–2020 m.) pasaulinis fosforo suvartojimas labai išaugo nuo 32,81 mln. tonų iki 48,98 mln. tonų, o didžioji dalis fosforo sunaudojama žemės ūkyje (pvz., trąšų gamyba). Nors yra ir kitų fosfatų naudojimo būdų, pavyzdžiui, pašarams ir fosforo pagrindu pagamintiems produktams, jie sudaro mažiau nei 5 % viso suvartojamo kiekio. Taigi, didėjant pasaulinei fosforo paklausai, netolygus fosforo kasyklų išteklių pasiskirstymas kelia didelę riziką, o didelės priklausomybės nuo ES fosforo importo problema skubiai reikalauja efektyvių sprendimų.



1.1 pav. Fosforo akmens rezervai (Cordell White, 2011)

Grafikuose matyti, kad didžiausi fosforo ištekliai (apie 70 %) yra Maroke, kuris taip pat yra vienas pagrindinių gamintojų. Kitos šalys, tokios kaip Kinija ir Egiptas, taip pat turi reikšmingus išteklius, bet jų dalis pasaulinėje rinkoje yra žymiai mažesnė. Pagal metinę fosforo gavybą pirmauja Kinija (40 %), o Marokas užima antrą vietą (apie 17 %). Ši statistika rodo didelį fosforo išteklių ir jų išgavimo disbalansą tarp valstybių, kas turi įtakos pasaulinei fosforo tiekimo grandinei.

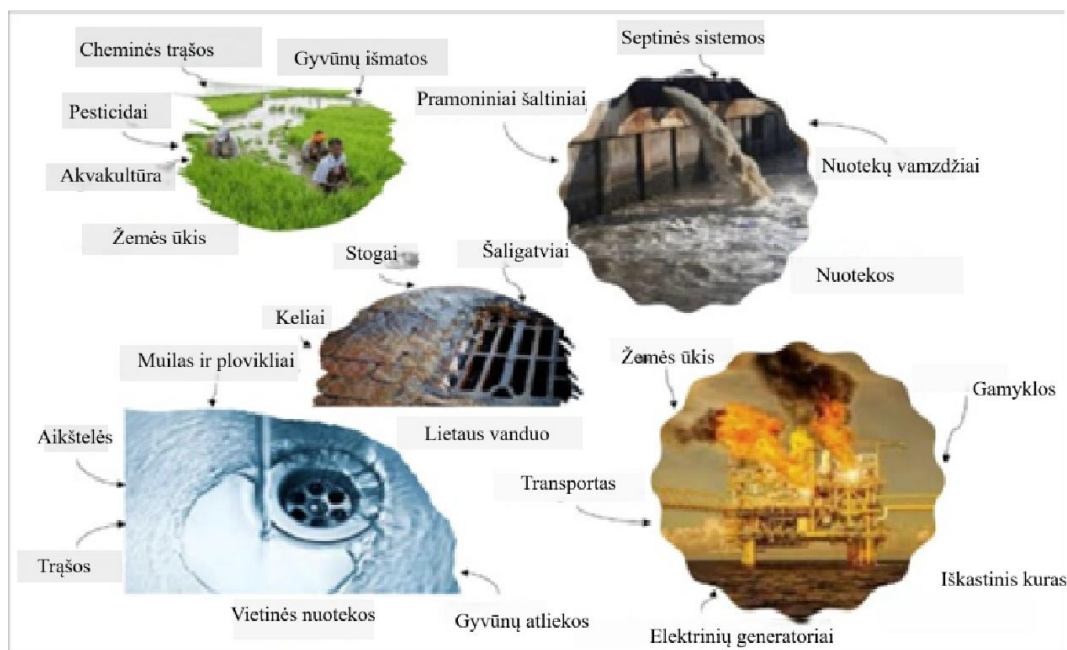
1.1. Perteklinio fosforo poveikis ekosistemai

Šiuolaikinė žmogaus veikla daro vis didesnę įtaką natūraliems biogeocheminiams ciklams, iš kurių fosforo (P) ciklas yra vienas labiausiai pažeidžiamų. Intensyvus žemės ūkis, pramoninė veikla, miestų plėtra ir buitinės nuotekos tampa pagrindiniais šio elemento šaltiniais, lemiančiais jo perteklinį patekimą į vandens ekosistemas. Kaip nurodo Qin'as ir kt. (2021), fosforo kiekis paviršiniuose vandenyse dėl antropogeninių šaltinių reikšmingai išaugo, o tai lėmė vieną iš didžiausių šiuolaikinių aplinkosaugos iššūkių – vandens telkinių eutrofikaciją. Prognozuojama, kad šis reiškinys artimiausiais dešimtmečiais dar labiau stiprės. Eutrofikacijos procesas prasideda, kai į aplinką patenka perteklinės maistinės medžiagos, ypač azotas (N) ir fosforas (P), kurios sukelia spartų dumblių bei kitų fitoplanktono rūšių augimą. Šie organizmai, suklestėję dėl maistinių medžiagų pertekliaus, užstoja saulės šviesą, išnaudoja didelius kiekius deguonies ir, žuvus, sukelia organinių medžiagų skaidymą, kuris dar labiau mažina deguonies kiekį. Tai lemia negyvų zonų – vietovių, kuriose ištirpusio deguonies kiekis yra per mažas palaikyti vandens gyvybę – formavimąsi. Kaip pažymi Xu ir kt. (n.d.), eutrofikacija taip pat skatina kenksmingų dumblių žydėjimą (HABs), kurių metu išsiskiria antriniai metabolitai, tokie kaip mikrocistina ir kiti toksinai. Šios medžiagos ne tik trikdo natūralius ekosistemų procesus, bet ir kelia pavojų žmonių sveikatai – ypač geriamojo vandens tiekimo šaltiniuose, kur tokie toksinai gali patekti į namų ūkius. Be to, dėl sutrikdyto maisto tinklo kenčia zooplanktonas, žuvis ir kiti akvakultūros organizmai. Remiantis Bai ir kt. (2022), perteklinis fosforo kiekis tiesiogiai susijęs su blogėjančia geriamojo vandens kokybe, augančiu vandens valymo kaštų poreikiu ir ekologine degradacija. Todėl svarbu ne tik apriboti fosforo patekimą į aplinką, bet ir geriau suprasti šio elemento ekologinį poveikį bei taikyti tvarius valymo ir regeneracijos metodus. Atsižvelgiant į tai, būtina integruoti pažangius adsorbcijos, cheminės bei biologinės inžinerijos sprendimus fosforo sulaikymui dar šaltinyje – prieš jam pasiekiant paviršinius vandenius.

1.2. Fosforo koncentracija nuotekose ir jų reglamentavimas

Fosforo junginių buvimas nuotekose yra vienas iš pagrindinių antropogeninės kilmės vandens telkinių taršos šaltinių, prisidedantis prie eutrofikacijos proceso. Fosforas į nuotekas dažniausiai patenka iš buitinių, pramoninių, žemės ūkio šaltinių bei per nuotekų dumblo tvarkymą. Perteklinis fosforo kiekis vandenyje skatina fitoplanktono, dumblių ir makrofitų augimą, kas lemia ištirpusio deguonies sumažėjimą, biologinės įvairovės nykimą ir vandens kokybės blogėjimą. Pagal Europos Sąjungos reglamentus ir Pagrindų vandens direktyvą (2000/60/EB), valstybės narės įpareigosios iki 2027 m. pasiekti gerą paviršinių ir požeminių vandenų būklę. Direktyvoje nustatyti ribiniai parametrai, įskaitant bendrojo fosforo (TP) ir orto fosfatų ($\text{PO}_4\text{-P}$) koncentracijas, kurias leidžiama išleisti išvalytose nuotekose. Šie reikalavimai skiriasi priklausomai nuo nuotekų valymo įrenginio dydžio (gyventojų ekvivalentų skaičiaus) bei regiono jautrumo eutrofikacijai. Lietuvoje pagal Aplinkos ministerijos nustatytus normatyvus, nuotekose bendrojo fosforo koncentracija neturi viršyti 1–2 mg/l, o jautrioms teritorijoms – iki 0,5 mg/l. Remiantis Karasa ir kt. (2024) atliktu tyrimu, realiose savivaldybių nuotekose aptikta $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija dažnai viršija leistinas normas, siekdama 3–5 mg/l. Šios koncentracijos rodo, kad esami biologinio valymo metodai ne visada užtikrina reikiamą fosforo pašalinimo efektyvumą. Todėl būtina ieškoti papildomų ar alternatyvių sprendimų, ypač mažo masto arba decentralizuotose sistemose. Tyrime buvo sėkmingai išbandytos CaFeOxide sorbeinės medžiagos, kurios sumažino $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijas iki < 1 mg/l – tai atitinka tiek Lietuvos, tiek ES direktyvų reikalavimus. Svarbu pabrėžti, kad fosforo reglamentavimas apima ne tik nuotekų išleidimo standartus, bet ir šalinimo technologijų efektyvumo vertinimą. Dabartinės tendencijos rodo, jog ateityje gali būti taikomi dar griežtesni fosforo koncentracijos limitai, ypač taikomi į paviršinius vandenį išleidžiamoms nuotekoms. Tokie pokyčiai skatina inovacijas aplinkosauginių technologijų srityje bei didina susidomėjimą perdirbtų ir vietinės kilmės sorbentų, tokių kaip CaFeOxide, naudojimu, kurie yra ekonomiškai prieinami ir aplinkai palankūs sprendimai.

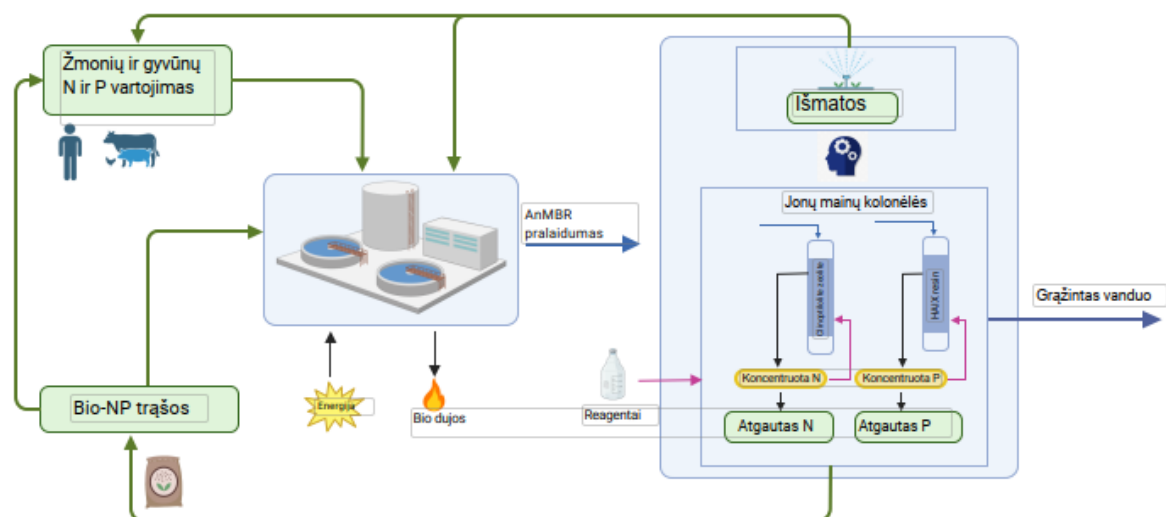
Vienas iš pagrindinių priežasčių, paskatinusių susidomėjimą fosforo išgavimu iš nuotekų, buvo didėjanti vandens tarša, dėl kurios buvo pradėti taikyti teisiniai reglamentai, nustatantys valymo reikalavimus ir standartus (Sarvajayakesavalu ir kiti, 2018). Šia prasme vyriausybės agentūros yra atsakingos už šių taisyklių ir reglamentų rengimą ir vykdymą (Sarvajayakesavalu ir kiti., 2018). Tačiau, nors daugelis šalių priėmė reglamentus, pagrįstus išvalytų nuotekų savybėmis, dauguma jų daugiausia dėmesio skiria organinėms medžiagoms ir skendinčioms medžiagoms. Pasaulio sveikatos organizacijos (GUIDELINES ON SANITATION AND HEALTH, n.d.) duomenimis, tik 75 % nacionalinių išmetimo taisyklių P yra įtrauktas į vieną iš teršalų, kuriuos reikia stebėti. Fosforo išmetimo standartais siekiama apsaugoti ir išsaugoti priimančių vandens telkinių kokybę, kartu pripažįstant fosforo svarbą eutrofikacijai. Paprastai didžiausia leistina bendrojo fosforo (TP) arba orto fosfato (PO_4) koncentracija išvalytame vandenyje nustatoma prieš išleidžiant, kartais nustatomos fosforo apkrovos ribos (Preisner ir kt., 2020). Kai kurios šalys, pavyzdžiui, JAV, Kosta Rika, Urugvajus, Šveicarija ir Vokietija, taip pat ES, turi specialius vandens apsaugos įstatymus, kuriuose didesnis dėmesys skiriamas vandens išsaugojimui ir valdymui. Fosforo išmetimo ribos svyruoja nuo 0,005 iki 15 mg/L ir gali skirtis priklausomai nuo valymo įrenginio dydžio, aplinkos ar geografinių savybių, nuotekų kilmės ir naudojimo bei priimančio vandens telkinio asimiliacinio pajėgumo. Pastaroji charakteristika reiškia didžiausią teršalų kiekį, kuris gali būti atskiestas arba suskaidomas natūraliai, nepažeidžiant iš anksto nustatyto vandens naudojimo (Schellenberg ir kt., 2020). Taigi tokios šalys kaip JAV, Kanada, Meksika, Peru, Čilė, Dubajus ir Naujoji Zelandija nustato fosforo išmetimo ribas, priklausomai nuo priimančio vandens telkinio savybių, o griežčiausias ribas nustatomos nuotekų sistemoms (iki 5 mg/min.). Paskutinis pandemijos laikotarpis sukėlė elgesio pokyčius įvairiose bendruomenėse ir kultūrose, ypač dėl asmens higienos ir dėl to vartojamų ploviklių, kuriuose gausu fosfatų. Šis naujas elgesys kartu su geriamojo vandens suvartojimo vienu gyventojui sumažėjimu pakeitė fosforo druskų kiekį buitinėse nuotekose. (Carrillo ir kt., 2024). Didžiausius fosforo nuotekų kaupimosi šaltinius galime matyti 1.2 paveiksle (žr. 1.2 pav.).



1.2 pav. Pirminiai fosfatų kaupimosi šaltiniai (Schellenberg ir kt., 2020)

1.3. Fosforo koncentracijų mažinimo valomose nuotekose technologijos

Fosforo išteklių mažėjimas ir jo perteklius vandenyse, sukeliantis eutrofikaciją, skatina ieškoti efektyvių fosforo šalinimo ir atkūrimo (regeneracijos) būdų. Literatūroje daug dėmesio skiriama tiek tradicinėms, tiek inovatyvioms technologijoms, kurios leidžia sumažinti fosforo koncentracijas nuotekose bei užtikrinti jo tvarų panaudojimą. Fosforas yra ribotas, bet būtinas elementas žemės ūkiui ir maisto gamybai, todėl būtina ne tik užtikrinti efektyvų jo šalinimą iš nuotekų, bet ir jo regeneraciją (Ruiz–Cosgaya ir kt., 2024). Cheminio precipitavimo metu, dažniausiai naudojami geležies, aliuminio arba kalcio pagrindu pagaminti reagentai, kurie leidžia fosfatą paversti netirpiomis nuosėdomis. Šis metodas yra gana plačiai paplitęs dėl savo efektyvumo ir paprastumo, tačiau jis reikalauja nemažų cheminių medžiagų sąnaudų, o susidariusios nuosėdos dažnai yra netinkamos tiesioginiam panaudojimui žemės ūkyje. Biologinis fosforo šalinimas, ypač taikant padidinto biologinio šalinimo (EBPR) technologijas, pasižymi tuo, kad mikroorganizmai kaupia fosforą savo ląstelėse kaip polifosfatą, kuris vėliau gali būti regeneruotas. Šis metodas yra ekologiškas, tačiau reikalauja griežtai kontroliuojamų sąlygų – tiek anaerobinių, tiek aerobinių – kad mikroorganizmai efektyviai kauptų fosforą. Biologinio šalinimo procesų stabilumas ir veiksmingumas vis dar priklauso nuo tikslų technologinių parametrų išlaikymo, o mikroorganizmų konkurencija gali riboti bendrą sistemų efektyvumą. Svarbu yra inovatyvios atkūrimo technologijos, tokios kaip struvito kristalizacija, kuri leidžia ne tik pašalinti, bet ir atsigausti fosforo junginius, panaudojamus kaip lėtai tirpstančios trąšos. Kristalizacijos procesai dažniausiai vykdomi šarminėje aplinkoje, naudojant magnio, amonio ir fosfato jonų reakcijas. Rezultatas – struvitas ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kuris dėl savo fizinių savybių plačiai taikomas žemės ūkyje. Vis dėlto ši technologija reikalauja tikslų pH, temperatūros ir reagentų dozavimo sąlygų. Termochemija yra svarbi, ypač deginant nuotekų dumblą, kad susidarytų pelenai, kuriuose koncentruojasi fosforas. Tolesnis šių pelenų perdirbimas leidžia atgauti fosforo frakcijas, kurios galėtų būti pritaikytos kaip trąšų produktai. Tačiau šis procesas reikalauja papildomo cheminio apdorojimo (pvz., rūgštinio ekstrahavimo) ir energetinių resursų, todėl kyla klausimų dėl ekonominio efektyvumo. Apibendrinant galima teigti, kad norint užtikrinti tvarų fosforo valdymą, būtina integruoti kelias technologijas, atsižvelgiant į vietos sąlygas, technologinius bei ekonominius veiksnius (žr. 1.3 pav.)



1.3 pav. N ir P grąžinimo schema (Ruiz–Cosgaya ir kt., 2024)

Neorganinėms fosfatų formoms pašalinti naudojamas cheminis fosfatų nusodinimas, kuriam reikia pridėti koagulianto ir sumaišyti jį su nuotekomis. Nuotekose esantys teršalai paprastai turi neigiamą krūvį, o atstumiančios jėgos, atsirandančios dėl jų krūvių panašumo, neleidžia susidaryti nuosėdoms. Krešėjimo procesas pasiekiamas naudojant krūvio neutralizavimą, polimerų tiltelį, adsorbcijos ir flokuliacijos mechanizmus, kurie destabilizuoja daleles. Koaguliantai pašalina iš nuotekų drumstumą, spalvą, sunkiuosius metalus, dažus, cheminį deguonies poreikį (COD), natūralias organines medžiagas (NOM) ir biocheminį deguonies poreikį (BDS) (Owodunni & Ismail, 2021a). Krešėjimo ir flokuliacijos procesai vyksta vienu metu, prieš tai vyksta koaguliacija. Koaguliacija taip pat naudojama kaip pirminis valymas, siekiant dar labiau padidinti antrinių valymo metodų efektyvumą. Flokuliacija pagerina padidindama flokų dydį, tankį ir nusėdimo greitį. Pažymėtina, kad fosfatams pašalinti buvo naudojami keli koaguliantai su puikiais rezultatais. Fosforo šalinimo koaguliacijos būdu privalumai ir trūkumai pateikti 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Koaguliacinio šalinimo privalumai ir trūkumai (Owodunni & Ismail, 2021a)

Privalumai	Minusai
Koaguliacijos procesas gali būti efektyvus ir reikalauja mažiau cheminio apdorojimo nei kiti metodai.	Didelis fosforo kiekis kai kuriose augalinėse medžiagose gali sumažinti fosfatų šalinimo efektyvumą.
Maži kapitalo ir energijos reikalavimai	Krešėjimo efektyvumas priklauso nuo pH
Procesas yra labai stabilus ir patikimas	Didelė dumblo gamyba
Pigūs ir vietiniai koaguliantai	

Koaguliacija ir flokuliacija yra gyvybiškai svarbūs dumblo susidarymo procesai. Pirma, pridėti koagulantai greitai sumaišomi į nuotekas, o po to sumažinamas greitis, kad tam tikrą laiką maišytųsi lėtai; maišymas sustabdomas, kad susidarytų nuosėdos. Plačiaja prasme mechanizmai yra fosfatų įtraukimas į kietas daleles vandenyje, tiesioginė fosfato jonų adsorbcija iš hidrolizės reakcijos produktų, susidarančių į vandenį įpylus koagulantų, ir netirpių kietųjų dalelių susidarymas su koagulantų jonais. Taip yra dėl fosfatų pašalinimo iš nuotekų (Yang ir kt., 2010a). Patenkinamiausiu fosforo šalinimo mechanizmu laikomas nenutrūkstamas adsorbcijos ir kritulių sekimas, įskaitant grįžtamuosius ir negrįžtamus nusodinimo procesus. Tinkamų koagulantų parinkimas yra labai svarbus, kaip ir pats krešėjimo procesas.

Cheminis fosfatų nusodinimas koaguliacijos – flokuliacijos ir sedimentacijos procesais buvo praktikuojamas daugelį metų, siekiant pašalinti ir išgauti fosfatus iš nuotekų. Nors pramonės įmonės išleidžia didelius nuotekų kiekius, šis valymo būdas gali žymiai sumažinti ir pašalinti didelį atliekų kiekį prieš tolesnį apdorojimą. Fosfatai šalinami kartu su kietomis dalelėmis iš vandens (Bunce ir kt., 2018). Adsorbcijos reakcija yra dar vienas cheminis fosforo pašalinimo iš nuotekų metodas. Polifosfatai ir organinis fosforas pašalinami šiuo metodu, tačiau su apribojimais. Adsorbcija buvo apibūdinta ne kaip nusodinimas, o kaip fosforo pašalinimas naudojant aliuminio arba geležies hidroksidus, o pH yra svarbus pašalinimo proceso veiksnys. Tačiau cheminis nusodinimas yra patikimas ir efektyvus būdas pasiekti mažesnę fosfatų kiekį nuotekose esant didelėms koagulianto dozėms. Tuo pačiu metu apdorojimo išlaidas galima sumažinti derinant procesą su sudėtinga filtravimo įranga, kad būtų pašalintos smulkios fosfato nuosėdos (Perera ir kiti, 2019). Daugiavalenčiai katijonai, paprastai Ca^{2+} , Al^{3+} ir Fe^{3+} , reaguoja su tirpiaisiais fosfatais, kad nusodintų netirpius junginius (pvz., $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 ir FePO_4); vėlesni kietieji likučiai pašalinami nusodinant arba filtruojant. Tarp cheminių koagulantų dažniausiai naudojami aliuminio sulfatas, geležies chloridas ir kalcio oksidas (kalkės) (Yang ir kiti, 2010b). Aliuminio sulfatas yra brangus, bet labai efektyvus koaguliantas; jis reaguoja su vandenyje tirpiaisiais fosfatais, sudarydamas netirpius aliuminio fosfatus, optimalus pH diapazonas fosfatui pašalinti yra 5–7. Nors koagulianto dozė ir pH atlieka labai svarbų vaidmenį šalinant efektyvumą, buvo pranešta, kad koaguliantas pasiekia 80–90% pašalinimo efektyvumą, kai dozės svyruoja nuo 50 iki 200 mg/l, o mažėja, kai koagulianto koncentracijos yra didesnės. Nors didesnė nei 150 mg/l koagulianto dozė neturi reikšmingos įtakos BDS ar TSS pašalinimui, ji neigiamai veikia mikrobo populiaciją nuosėdose ir padidina liekamųjų metalo jonų kiekį. Geležies koagulantai (geležies sulfatas arba geležies chloridas ir sulfatas) yra vidutiniškai pigesni ir efektyvesni nei aliuminio pagrindu pagaminti koagulantai; jie reaguoja su fosfatais, sudarydami geležies fosfatą, ir pranešama, kad jie yra veiksmingesni rūgštinėmis sąlygomis. Taigi geležies chloridas yra dažniausiai naudojamas cheminis koaguliantas fosfatams pašalinti valant nuotekas (Owodunni ir kiti, 2023).

Kalcio pagrindu pagaminti koagulantai yra mažiausiai naudojami dėl jų sudėtingumo ir didelio nusėdimo greičio. Kalkių teikiami kalcio jonai efektyviai reaguoja šarminėse nuotekose, kurių pH viršija 10, o kalcio jonai reaguoja su tirpiu fosfatu, sudarydami nuosėdas. Kalkės yra ekonomiškos ir labai efektyvios, fosfatų ir kai kurių kitų mikroelementų nusodinimui. Kai kurie mokslininkai praneša, kad bendras fosforo pašalinimas yra iki 93%. Fosfatinės nuosėdos, susidarančios veikiant išstūmimo koaguliacijos mechanizmui, sulaiko koloidines daleles ir padidina jų tankį, gerindamos sedimentaciją (Tran ir kiti, 2020). Pranešama, kad geležies druskos, polialiuminio chloridas (PACl) ir kiti cheminiai koagulantai, dažniausiai naudojami tipiniuose nuotekų koaguliacijos valymo procesuose, yra veiksmingi ir brangūs. Tačiau jie nėra visiškai saugūs, nes nuosėdose ir išvalytame vandenyje nusėda metalo druskų pėdsakų; jie nėra biologiškai skaidūs ir yra toksiški vandens buveinėms ir žmonių sveikatai (Owodunni & Ismail, 2021b).

Fosfatas minimas kaip labiausiai paplitusi fosforo rūšis nuotekose. Fosfatas pasižymi dideliu tirpumu, o tai apsunkina mechaninio atskyrimo procesus. Omwene ir kt. (Omwene & Kobya, 2018) straipsnyje pažymėjo, kad elektrodializė ir atvirkštinis osmosas užtikrina prastą bendrą fosfato pašalinimą iš vandens, o daugiausiai pašalina tik 10%. Dėl didelio fosfatų tirpumo mechaninis procesas, toks kaip centrifugavimas yra per brangus, o efektyvumas siekia tik 40 % (Lyons ir kt., 2021). Koaguliacija ir flokuliacija pašalina tirpų fosfatą iš nuotekų destabilizuodama neigiamą fosfato

krūvį per krūvio neutralizavimą, o tai galima pasiekti tik naudojant teigiamai įkrautą žalią koagulantą (Ernest ir kt., 2017). Teigiamai įkrauti natūralūs koagulantai gali iš vandens pašalinti fosfatus per procesą, žinomą kaip koprecipitacija. Įdėjus į vandenį, šie koagulantai gali sąveikauti su neigiamą krūvį turinčiomis fosforo molekulėmis, sudarydamos netirpias nuosėdas. Tada šioms nuosėdoms pašalinti iš vandens gali būti naudojami procesai, tokie kaip sedimentacija arba filtravimas. Bendras nusodinimas atsiranda dėl cheminių ryšių susidarymo tarp neigiamą krūvį turinčių fosforo jonų ir teigiamai įkrautų koagulantų jonų. Koaguliuojantys jonai gali paaukoti elektronus fosforo jonams, todėl susidaro cheminis ryšys. Dėl šio sujungimo fosforo jonai tampa mažiau tirpūs vandenyje, todėl susidaro nuosėdos (Adusei–Gyamfi ir kt., 2019). Be to, fosforas gali būti pašalintas iš vandens naudojant natūralius koagulantus per adsorbcijos procesą, kurio metu koagulantų jonai prisijungia prie fosforo molekulių paviršiaus. Jis ypač naudingas pašalinant iš vandens ištirpusį fosforą (Liu ir kt., 2018). Mechanizmas, kuriuo natūralūs koagulantai pašalina fosforą, priklauso nuo naudojamo koagulianto ir apdorojimo sąlygų.

Dauguma nuotekose esančių fosforo junginių yra tirpūs vandenyje ir vien cheminiais nusodinimais jų nepavyksta tinkamai pašalinti. Todėl, siekiant pagerinti koaguliacijos proceso efektyvumą, cheminio nusodinimo metodas derinamas su kitais metodais, siekiant pašalinti fosforą iš nuotekų prieš išleidžiant. Įvairūs kiti fosforo šalinimo būdai pasirodė veiksmingi, tačiau turi individualių trūkumų; fiziniai procesai, tokie kaip elektrodializė ir atvirkštinis osmosas, yra per brangūs. Be to, dažnai yra ribotas biologinio valymo metodų fosforo šalinimo efektyvumas. Taip gali būti dėl to, kad vandenyje yra įvairių formų fosforo, įskaitant organinį ir neorganinį, kai kurias formas pašalinti sunkiau nei kitas (Nobaharan ir kt., 2021). Be to, apribojimai gali atsirasti dėl kitų vandenyje esančių teršalų, tokių kaip didelis azoto kiekis arba kiti teršalai, kurie gali trukdyti biologiniams procesams, atsakingiems už fosforo šalinimą (Rajasulochana & Preethy, 2016). Taigi, valymo metodų nepakanka visiškam pašalinimui, o šalinimo efektyvumui sustiprinti ir pagerinti reikalingi kiti metodai ir technologijos. Tačiau metodai ar procesai turi būti ekonomiškai pagrįsti, pigesni ir labai efektyvūs, naudojant minimalų cheminių medžiagų ir energijos naudojimą. Pavyzdžiui, nors elektrokoaguliacijos procesas labai priklauso nuo pH, naudojant aliuminio elektrodus iš nuotekų galima pašalinti iki 97,65 % fosforo (Tibebe ir kt., 2019). Be to, elektrokoaguliacija gali būti naudojama kaip antrinis metodas toliau nusodinti fosforą jau apdorotame vandenyje. Membraninis ir dvigubas filtravimas yra kitos technologijos, derinamos su koaguliacijos–flokuliacijos procesu, siekiant veiksmingai pašalinti fosfatus. Nors membraniniam filtravimui reikia didelių energijos sąnaudų, o terpės filtravimui taip pat reikia didelio ploto, šie metodai laikomi pažanga nuotekų valymo įrenginiuose (Langer ir kt., 2017a).

Be to, kai kurie tyrėjai yra ištyrę galimybę, kai kurias filtravimo procedūras derinti su koaguliacijos–flokuliacijos procesu, pavyzdžiui, reaktyvųjų filtravimą. Šie metodai apima mikrosieto technologiją (Langer ir kt., 2017b) ir pūkinio audinio filtravimą (Fundneider ir kt., 2020), kurie gali būti derinami su koaguliacijos procesu, siekiant pagerinti fosfato pašalinimą / regeneravimą iš nuotekų. Mikrosieto technologija yra viena iš naujausių membraninio filtravimo pažangų ir laikoma tikslaus absoliutaus filtravimo technologija. Taip pat teigiama, kad mikrosieteliai 50–100 kartų lenkia įprastas membranas. Be to, jie turi lygų mikroskopinį paviršių, aiškiai apibrėžtą porų formą ir absoliutų porų dydžio pasiskirstymą, kurio standartinis nuokrypis yra < 1% (Owodunni ir kt., 2023b).

1.4. Fosforo šalinimo efektyvumas naudojant pirminio ir pagrindinio nuotekų valymo technologijas

Pirminis nuotekų valymas yra vienas pirmųjų etapų nuotekų valymo procese, kuriame siekiama pašalinti stambias kietąsias daleles, plūduriuojančias medžiagas bei dalį organinių ir maistinių medžiagų. Nors šis etapas dažniausiai laikomas mechaniniu, vis dažniau analizuojamas ir jo indėlis į fosforo šalinimą. Viena svarbiausių pirminio valymo komponentų yra nusodintuvai – įrenginiai, kuriuose kietosios dalelės nusėda veikiamos gravitacijos. Fosforo šalinimo požiūriu, šie įrenginiai gali būti reikšmingi, ypač kai fosforas susijęs su dalelėmis arba kai taikomos cheminio fosforo šalinimo priemonės. Straipsnyje Yuan ir kt. (2022) „Impact of primary sedimentation on granulation

and treatment performance in a full – scale aerobic granular sludge wastewater treatment plant“, publikuotame žurnale *Journal of Environmental Management*, išsamiai analizuojama, kaip pirminio nusodinimo procesas veikia bendrą nuotekų valymo įrenginio darbą, ypač fosforo ir organinių medžiagų pašalinimą. Tyrimas atliktas viso masto aerobinio granuliuto dumblo sistemoje, kurioje dalis įeinančių nuotekų buvo nukreipiama į pirminius nusodintuvus. Buvo siekiama įvertinti, ar pirminis nusodinimas padidina ar sumažina maistinių medžiagų (įskaitant fosforą) šalinimo efektyvumą.

Tyrimo rezultatai parodė, kad pirminis nusodinimas sumažino bendrą įeinančių organinių medžiagų apkrovą, o tai darė įtaką granulių susidarymui bei stabilumui biologiniuose reaktoriuose. Taip pat buvo nustatyta, kad nors dalis fosforo buvo pašalinta nusodinimo metu (dėl dalelių sorbcijos), likusio fosforo kiekis turėjo reikšmingą įtaką biologinei šalinimo fazei. Tai reiškia, kad per didelis pirminio nusodinimo intensyvumas gali sumažinti substrato kiekį, reikalingą efektyviam biologiniam fosforo šalinimui (EBPR). Todėl būtina rasti balansą tarp mechaninio fosforo pašalinimo efektyvumo ir biologinių procesų palaikymo. Svarbu pabrėžti, kad kai kuriais atvejais pirminio nusodinimo metu gali būti taikomas cheminis fosforo nusodinimas, pridedant geležies arba aliuminio druskų. Šios priemonės padidina fosforo šalinimo efektyvumą pirminiame etape, tačiau taip pat sumažina galimybę fosforą pašalinti biologiniu būdu vėlesniuose etapuose. Be to, chemikalų panaudojimas didina dumblo kiekį ir eksploatacines sąnaudas. Atsižvelgiant į Yuan ir kt. (2022) pateiktas išvadas, galima teigti, kad pirminis nusodinimas gali padėti sumažinti fosforo koncentraciją nuotekose, ypač kai fosforas susijęs su suspenduotomis dalelėmis. Tačiau norint išlaikyti biologinių procesų efektyvumą, reikia tiksliai įvertinti, kiek organinės ir maistinės medžiagos turi būti pašalinta pirminiame etape. Integruotas požiūris į nuotekų valymą, apimantis ir mechaninius, ir biologinius aspektus, užtikrina tvarų ir efektyvų fosforo šalinimą. Apibendrinant galima teigti, kad nusodintuvų efektyvumas šalinant fosforą priklauso nuo kelių veiksnių: fosforo formos, dumblo frakcijos, nuotekų sudėties, hidraulinio režimo ir galimų cheminių priemonių taikymo. Tyrimų rezultatai rodo, kad pirminis nusodinimas gali būti svarbus komponentas fosforo valdymo strategijoje, tačiau jį būtina derinti su biologiniais procesais siekiant maksimalaus efektyvumo ir aplinkosaugos standartų įgyvendinimo.

Fosforo šalinimo iš nuotekų technologijos yra taikomos nuo XX a. pradžios ir šiuo metu skirstomos į tris pagrindines kategorijas: fizines, chemines bei biologines. Nors EBPR (biologinis fosforo šalinimas) procesas laikomas ekonomiškai efektyviu būdu pasiekti aukštą fosforo šalinimo lygį, vis dažniau vertinamos ir membraninės technologijos bei alternatyvūs būdai. Pavyzdžiui, vis dažniau dėmesio sulaukia metodai, kuriuose gyvybingos mikroorganizmų ląstelės panaudojamos fosforo pašalinimui. Taip pat taikomos įvairios cheminės ir fizikinės technologijos, tokios kaip filtravimas, adsorbcija, jonų mainai ar kristalizacija. 1.2 lentelėje apibendrintos dažniausiai naudojamos fosforo šalinimo technologijos, jų privalumai ir trūkumai.

1.2 lentelė. Įvairios fizikinės, biologinės ir cheminės fosforo šalinimo technologijos, naudojamos vandens ir nuotekų valymo procesuose (Azam et al., 2019)

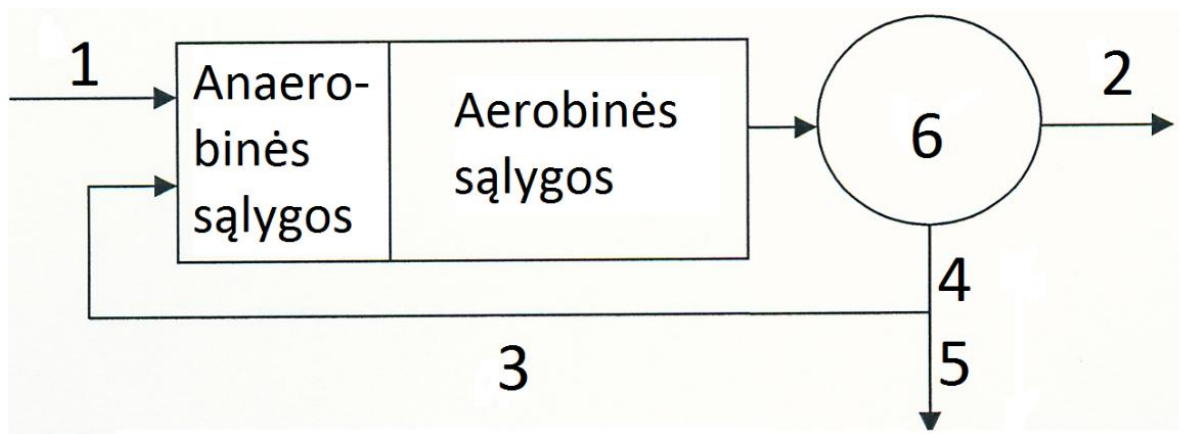
Kategorija	Technologija	Privalumai	Trūkumai
Fizinės	Membraninis valymas	Paprasta ir efektyvu	Didelės pradinės investicijos, brangus membranų keitimas, trumpas membranų tarnavimo laikas, didelės energijos sąnaudos
	Adsorbcija	Dažniausiai naudojamas P šalinimo mechanizmas (naudojamas koaguliacijoje)	Kiti P adsorbcijos metodai nėra gerai ištirti
	Smėlio filtravimas (kietojo P šalinimui)	Gali pašalinti visas P junginių formas	Naudojamas pirminėje stadijoje, esant labai

			užterštam vandeniui su didelėmis dalelėmis
	Jonų mainai	Gali apdoroti pavojingas atliekas, atskiria komponentus iš praskiestų atliekų, aukštas P šalinimas	Neselektyvus, atliekų generavimas dėl regeneracijos, sudėtinga technologija
Biologinės	Dirbtinis aeravimas	Efektyvus eutrofikacijos prevencijai ežeruose	Netinkamas sekliems ežerams
	Pagerintas biologinis fosforo šalinimas (EBPR)	Nereikia cheminių medžiagų, draugiška aplinkai	Mažas patikimumas ir stabilumas, konkurencija tarp mikroorganizmų
	Fotosintetiniai mikroorganizmai, imobilizuoti ant celiuliozės, keramikos ar gelio nešiklių	Gali imobilizuoti daugiau nei vieną mikroorganizmą, efektyviai šalina teršalus, gali būti naudojami tiek gyvi, tiek negyvi mikroorganizmai	Mikrobinės ląstelės sunkiai pašalinamos iš vandens, dauguma fototrofų sunkiai šalinami
	Fosfatų surišančios baltymai (PstS)	Daugelis aukštos afiniteto PstS baltymų išreiškiami įvairiuose mikroorganizmuose, galinčiuose veikti esant žemam P lygiui	Tik keli mikroorganizmai išreiškia PstS baltymą, todėl naudojimas ribotas
Cheminės	Precipitacija naudojant metalų druskas ir kalkes	Labai lankstus, aukštas P šalinimas, ekonomiškai efektyvus	Reikalingas didelis cheminių medžiagų kiekis, P perdirbimas nepastovus
	Kristalizacija	Įvairios kristalų formos, daugkartinio naudojimo, mažiau pavojinga aplinkai, tinka pramoninėms nuotekoms ar NTVT	Reikalingos cheminės medžiagos, būtinos palankios sąlygos, galimas mažas stabilumas
	Koaguliacija ir flokuliacija	Gali naudoti molekulių krūvius reakcijoms, pridant polimerų ar metalų jonų kaip Al	Efektyvi su didelėmis molekulėmis, efektyvumas priklauso nuo druskos jonų krūvio

Fizikiniu būdu fosforas nėra pilnai pašalinamas iš nuotekų, tačiau bandoma išstbulinti ir dar labiau pagerinti šį procesą biologiniu būdu. Tam, kad fosforas galėtų būti šalinamas, jis turi atitikti šiuos faktorius:

- Organinių medžiagų galimybė oksiduotis;
- Esančių teršalų koncentracija negali viršyti nustatytų normų;
- Vandenyje negali būti paviršiuje aktyvių medžiagų, kurios galėtų sutrukdyti deguonies patekimui;
- Mikroorganizmų dauginimasis ir jų biocheminis aktyvumas negali būti slopinamas toksiškų medžiagų koncentracijos.

Atliekant biologinį šalinimą (žr. 1.4 pav.), fosforo šalinimas dažniausiai yra kombinuojamas su azoto šalinimu. Biologinis fosforo šalinimas yra pagrįstas fosforą akumuliuojančių mikroorganizmų veikla, veikliojo dumblo sistemoje.



1.4 pav. Biologinio fosforo šalinimo principas. 1 – įtėkis; 2 – ištėkis su maža Pb koncentracija; 3 – apytakinis veiklusis dumblas; 4 – Veiklusis dumblas su didele Pb koncentracija; 5 – Perteklinis veiklusis dumblas; 6 – antrinis nusodintuvas. (McIlroy ir kt., 2020)

Fosforo pašalinimas naudojant biologines operacijas yra paprastas ir efektyvesnis, kai valomos nuotekos, kuriose yra mažos fosforo koncentracijos. Kai yra šalinama azotas ir fosforas kombinuotoje technologijoje yra susiduriama su priešingybe. Veikliajame dumble sukaupiamas fosforas turi būti iš ten pašalinamas kuo greičiau (4–6 paros), nes per tiek laiko jis pradeda vėl išsiskirti į nuotekas, o tuo metu šalinant azotą, jo išbuvimo laikas turi būti ilgesnis (12–22 paros), tam nes nitrifikuojančios bakterijos auga lėtai. Dumblo amžius ir jo apkrova, biologinį fosforo šalinimą veikia netiesiogiai, o nitratų koncentracija – tiesiogiai. Mažas nitrifikacijos laipsnis ir nitratų koncentracija reiškia didelę dumblo apkrovą arba trumpą dumblo amžių. Fosforą kaupiančių bakterijų įsisavinimas fosforą užtikrina biologinės energijos kaupimąsi. Kai fosforą kaupiančioms bakterijoms sukurama tinkama augimo aplinka su anaerobiniu/aerobiniu dinaminio ciklu ir pakankamu anglies šaltiniu, bakterijos gali sumažinti ištirpusio PO_4^{3-}P koncentraciją vandens aplinkoje. Šiuo atveju PO_4^{3-}P absorbuojamas į ląsteles, kad susidarytų poli – P, o po to atskiriamas nuo dumblo ir vandens antriniame nusodinimo rezervuare. Ištirpusio PO_4^{3-}P koncentracija gali būti sumažinta iki beveik nulio, taip pasiekiamas itin žemas fosforo kiekis. Tačiau cheminio fosforo šalinimo naudojimas, siekiant sumažinti fosforo kiekį nuotekose, nėra veiksminga priemonė dėl mažų sąnaudų (Benammar ir kt., 2015).

Norint fosforo koncentraciją biologiniu būdu sumažinti iki 1,0–1,5 mg/l reikalingos šios sąlygos :

- Veikliojo dumblo amžius mažesnis nei 25–30 d.;
- Dumblo mišinio temperatūra įrenginyje $\geq 5^\circ\text{C}$;
- Anaerobinėje kameroje negali būti ištirpusio deguonies ir nitratų;
- Biologiškai lengvai skaidomos ChDS dalies koncentracija negali būti mažesnė nei 25 mg/l.

Daugelis tradicinių neorganinių fosfatų šalinimo metodų nėra tinkami efektyviam organinio fosforo šalinimui dėl sudėtingesnės struktūros (Rott ir kt., 2018). Nuotekų valymo įrenginiuose biologinis metodas yra plačiai naudojamas azoto ir fosforo šalinimui dėl gero ekonomiško, netoksiškumo ir ekologiškumo, tačiau jis vos atitinka vis griežtėjančių įstatymų. Adsorbcija taip pat naudojama organiniam fosforui pašalinti iš vandens dėl lengvo veikimo, didelio pašalinimo efektyvumo ir didelio pašalinimo greičio (Pinto ir kt., 2019). Tačiau adsorbcijos efektyvumas labai priklauso nuo adsorbentų paviršiaus poliškumo, o adsorbentų regeneracija ir regeneruotų elementų apdorojimas riboja faktinį adsorbcijos pritaikymą. Sedimentacija ir koaguliacija/flokuliacija yra gerai žinomi ir plačiai naudojami organinio fosforo šalinimui dėl gero ekonomiško, lengvo veikimo ir akivaizdaus poveikio (Toor & Kim, 2019). Tačiau neorganiniai koagulantai, tokie kaip geležies ir aliuminio druskos, dėl sudėtingų organinio fosforo struktūrinių ypatybių dažniausiai naudojami per dideliais kiekiais, todėl susidaro įvairios tirpios ir netirpios fosfonatų kompleksą sudarančios medžiagos, o SS kiekis vandens telkiniuose žymiai padidėja. Todėl, šalinant organinį fosforą, reikia sumažinti metalų druskų dozę.

Siekiant sumažinti metalų druskų dozę ir efektyviai pagerinti neorganinio ir organinio fosforo šalinimo efektyvumą, buvo panaudotos kai kurios papildomos medžiagos, tokios kaip tanino rūgštis ir hibridiniai koagulantai, siekiant pagerinti cheminį nusodinimą (Chu ir kt., 2018). Flokulantai, kurių pagrindą sudaro natūralūs polimerai, tokie kaip krakmolas, celiuliozė, chitozanas ir natrio alginatas iš natūralių augalų ar gyvūnų audinių, sulaukė didelio dėmesio dėl jų akivaizdžių gausos savybių, biologinis skaidomumas, tvarumas ir regeneracija. Įvairių natūralių polimerų veikimas daugelyje procesų, įskaitant flokuliaciją, buvo pagerintas modifikuojant esterifikuojant, esterifikuojant ir skiepijant kopolimerizuojant, tačiau modifikuotų natūralių polimerų naudojimas fosforo pašalinimui dar nebuvo ištirtas (Ren ir kt., 2020).

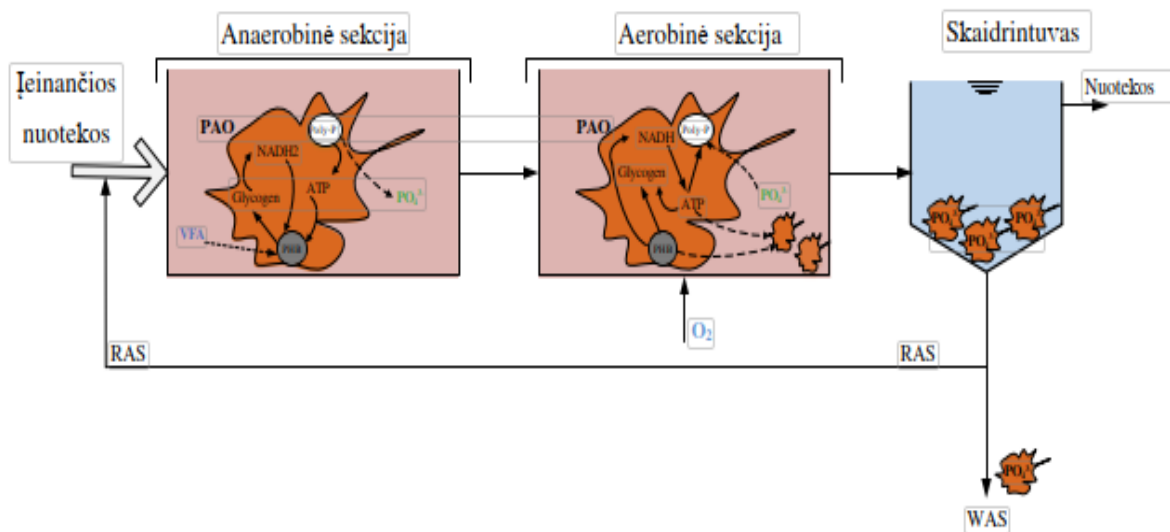
1.5. Mažo debito įrenginiai

Pastaraisiais metais buvo išsamiai tirtas biologinis fosforo šalinimas, labiausiai atsižvelgta į biologinio fosforo šalinimą naudojant aktyviojo dumblo sistemas. Tai laikoma ekonomiškai efektyvia ir aplinkai tvaria cheminio apdorojimo alternatyva (Acevedo ir kt., 2012; Nguyen ir kt., 2013). Tačiau šis būdas taip pat laikomas mažiau patikimu dėl nestabilaus veikimo ir didelės priklausomybės nuo kvalifikuotų operatorių, todėl kyla sunkumų kontroliuojant procesą (Seviour ir kt., 2003). Tai savaime gali reikšti, kad jis mažiau tinka naudoti decentralizuotuose valymo įrenginiuose (Brown ir Shilton, 2014), tačiau atsižvelgiant į didėjančią jo pritaikymo spektrą ir nuolatinį efektyvumo bei patikimumo gerėjimą, verta apsvarstyti jo diegimą nedideliu mastu. Be to, šios sistemos siūlo didelį potencialą ten, kur erdvė gali būti ribota, ir gali būti pageidautinos daugiafunkcinės sistemos. Vis geriau suprantami biocheminiai mechanizmai, susiję su fosforo įsisavinimu, kurie priklauso nuo fosforą kaupiančių organizmų (PAO). Nors ir nėra iki galo suprantamos, veikimo sąlygos, įskaitant medžiagų apykaitos prielaidas, tokias kaip anglies, glikogeno ir elektronų akceptorius reikalavimai, yra koreguojamos siekiant skatinti PAO augimą ir proliferaciją. Toliau pateikiama dabartinio EBPR biochemijos ir mikrobiologijos supratimo santrauka, į kurią reikia atsižvelgti mažinant šio apdorojimo metodo taikymą.

Biologinis fosforo pašalinimas vyksta daugiausia mikroorganizmams kaupiant fosforą, viršijantį „įprastus“ medžiagų apykaitos procesų poreikius (vadinamasis „prabangus įsisavinimas“). P kaupimasis vyksta poli fosfato pavidalu ir yra saugomas kaip energijos rezervas, skirtas palaikyti arba konkurenciniam pranašumui prieš normalius heterotrofus suteikti (Nicholls ir Osborn, 1979). Dėl šios priežasties PAO daugeliu sąlygų linkę pranokti kitus organizmus. Išimtis yra glikogeną kaupiančių organizmų (GAO) buvimas, kurie metabolizuoja lakiąsias riebalų rūgštis (LRR) ar kitus anglies junginius panašiai kaip PAO, bet nekaupia fosforo (Cydzik–Kwiatkowska ir Zielinska, 2016). GAO čia išsamiai neaptariami, tačiau reikėtų pažymėti, kad jų sambūvis yra dažna prasto EBPR sistemų veikimo priežastis (Oehmen ir kt., 2007). Candidatus *Accumulibacter phosphatis* (*Accumulibacter*) yra plačiausiai tiriamas PAO ir daugelio metabolinių modelių pagrindas (Crocetti ir kt., 2000; Garcia Martin ir kt., 2006; Oehmen ir kt., 2007). Jų taksonomija dabar gerai suprantama, kaip teigia Garcia Martin ir kt. (2006 m.) gavo visą „*Accumulibacter*“ genomą, kuris suteikė įžvalgų apie genų, dalyvaujančių pagrindiniuose medžiagų apykaitos procesuose, raišką. Be to, „*Accumulibacter*“ laikomi vyraujančiais PAO efektyviose EBPR sistemose (Zeng ir kt., 2003; López – Vázquez ir kt., 2008), nors yra ir kitų PAO. Jau keletą metų pranešama, kad *Acinetobacter* sp. yra organizmas, pirmiausia atsakingas už EBPR (Crocetti ir kt., 2000; Li ir kt., 2003; Nguyen ir kt., 2011). Jų, kaip PAO, funkcija vėliau buvo paneigta, o „*Accumulibacter*“ buvo identifikuota kaip dažniausiai EBPR sistemose dominuojanti PAO. Su tetrasfera susijusios *Acintobacteria* sp. taip pat buvo aptikta dideliu kiekiu labai efektyviose fosforo šalinimo sistemose ir įrodyta, kad jie puikiai pasisavina fosforą (Oehmen ir kt., 2007; Nguyen ir kt., 2011). Jie, atrodo, yra mažiau ištirti nei „*Accumulibacter*“, ypač kalbant apie medžiagų apykaitos procesus. Tačiau žinoma, kad anaerobinėmis sąlygomis jie linkę kaupti sudėtingesnius anglies šaltinius, tokius kaip aminorūgštys ir baltymai, kuriuos jie saugo kaip nenustatytą medžiagą (Günther ir kt., 2009). Todėl negalima teigti, kad *Acintobacteria* sp. yra metabolizuojami pagal esamus modelius, todėl reikia atlikti tolesnius

darbus, kad būtų galima visapusiškai suprasti jų, kaip CAO, funkcionalumą. Fosforo šalinimo valymo įrenginiuose aptikta ir kitų įtariamų PAO, kurių kiekis įvairus.

PAO augimą galima skatinti optimizuojant veikimo sąlygas, tokias kaip ciklines anaerobines ir aerobines anoksines fazes, kurios gali būti tinkamos kai kuriems nedidelio masto valymo procesams. Ankstyvą metabolinį modelį, apibūdinantį PAO elgesį tokiomis sąlygomis, pasiūlė Comeau ir kt. (1986). Anaerobinėmis sąlygomis PAO antriniu transportu pasisavina lakiąsias riebalų rūgštis ir kaupia jas kaip PHA (Smulders ir kt., 1995). Šiam procesui energija gaunama iš ATP, susidarancio hidrolizuojant viduje saugomą polifosfatą arba skaidant glikogeną. Polifosfato skaidymas sukelia ortofosfato išsiskyrimą į pagrindinį skystį (Como ir kt., 1986; Smulders ir kt., 1994). PHA sintezei anaerobinėmis sąlygomis reikalingas redukcinis NADH ekvivalentas, kuris gaunamas arba TCA ciklo metu (Comeau ir kt., 1986; Wentzel ir kt., 1986), arba glikolizės būdu (Smulders ir kt., 1994). Martin ir kt. (Garcia Martin ir kt., 2006) patvirtino, kad „*Accumulibacter* sp.“ egzistuoja abiem keliams reikalingi genai, o vėliau buvo įrodyta, kad PAO gali panaudoti ir TCA ciklą, ir glikolizę (Zhou ir kt., 2009). Kai kurie teigia, kad kai kurie PAO gali keisti metabolizmo kelius pagal vidines arba išorines sąlygas (Acevedo ir kt., 2012, 2014; Majed ir kt., 2012; Lanham ir kt., 2013). Patobulinus CAS sistemą, įrodyta, kad glikolizės naudojimas užtikrina efektyvesnį fosforo pašalinimo greitį nei TCA ciklas (Lanham ir kt., 2013) (žr. 1.5 pav.).



1.5 pav. Anaerobinis ir aerobinis procesas (Azam ir kt., 2019)

EPBR tradiciškai buvo naudojamas įprastose aktyviojo dumblo sistemose (CAS). Daug darbo atlikta siekiant optimizuoti nepertraukiamo srauto sistemų konfigūracijas fosforo šalinimui ir suprasti fizikinių parametrų įtaką sistemos veikimui (Mino ir kt., 1998; de – Bashan ir kt., 2004; Oehmen ir kt., 2007). Pastaruoju metu tyrimai daugiausia dėmesio skyrė dviem sritims: (1) veiklos ir aplinkos parametrų įtakos bendruomenės mikrobų įvairovei ir medžiagų apykaitos elgesiui nustatymui ir (2) bioplėvelės nešiklių integracijos įtakai sistemos veikimui. Be to, yra keletas kitų ataskaitų, kurios yra ypač vertos dėmesio, nes jos išplėtė žinias apie EBPR.

Dabar visuotinai pripažįstama, kad biologinio fosforo pašalinimo greitis yra tiesiogiai proporcingas sistemoje esančio PAO kiekiui. Savo išsamiaame tyrime Mao ir kt. (2015 m.) rado „*Accumulibacter*“ 17 nuotekų valymo įrenginių šešiose skirtingose šalyse, ir vidutiniškai jis sudarė iki 7,0 % visos biomasės. Šis rezultatas yra reikšmingas, nes tik šešios iš išbandytų valymo įrenginių buvo sukonfigūruotos EBPR, o tai rodo, kad veiksmingo EPBR potencialą labiau lemia vietinės aplinkos sąlygos, o ne specifinės „inžinerinės“ mikrobų bendruomenės. Carvalheira ir kt. (2014) ir Acevedo ir kt. (2014) tai patvirtina, parodydami, kad PAO pritaiko savo medžiagų apykaitos procesus, kad optimizuotų substrato panaudojimą, todėl jie yra atsparesni nei manyta anksčiau.

Naujausi EBPR taikymo sritys apima įtraukimą į membraninius bioreaktorius (MBR), granuliuoto dumblo reaktorius ir sekvencinius periodinius bioplėvelės reaktorius (SBR). EBPR įtraukimas į MBR, nesvarbu, ar SBR, ar nuolatinis, pasirodė esąs sėkmingas siekiant aukšto fosforo pašalinimo iš komunalinių nuotekų lygio. MBR technologija suteikia daug privalumų, įskaitant kietųjų dalelių sulaikymą reaktoriuje, dėl ko mišriame tirpale susidaro didelė suspenduotų kietųjų dalelių koncentracija, nereikalaujant didelio sistemos ploto (Ng ir kt., 2000). Naujausiuose tyrimuose (Shin ir kt., 2014; Zhang ir kt., 2014) taip pat buvo pranešta apie didelį bendrojo azoto ir cheminio deguonies suvartojimo (COD) pašalinimo lygį, o integravus MBR su Keiptauno universiteto (UCT) EBPR sistemos konfigūracija, gauta pranešimų apie iki 88 % fosforo pašalinimo rodiklį ir galutinį 0,3 mg/l bendrojo fosforo kiekį nuotekose (Monclus ir kt., 2010; Smith ir kt., 2012; Sun ir kt., 2013). Johir'as ir kt. (2015) neseniai pranešė, kad neįtraukus UCT metodo, bendras fosforo pašalinimas MBR būdu buvo tik 53 %, o tai dar kartą patvirtina, kad bakterijų didelis fosforo pasisavinimas mažai tikėtinas, jei nesikeičia anaerobinės / aerobinės / anoksinės sąlygos.

Dėl puikios nuotekų kokybės ir mažo fizinio dydžio MBR įrenginiai yra tinkami įvairaus dydžio valymo įrenginiams, įskaitant ir mažas gamyklas. Tačiau membranų užsiteršimas išlieka problema, todėl joms reikia daugiau priežiūros (Gander ir kt., 2000; Le–Clech ir kt., 2006). Be to, MBR sistemų kapitalo sąnaudos gali būti viena iš priežasčių, kodėl iki šiol technologijos diegimas buvo šiek tiek ribotas, įskaitant ir mažo pajėgumo nuotekų valymo įrenginiuose, ir nors kaina gali sumažėti technologijai populiarėjant, šiuo metu tai gali būti ribojantis veiksnys decentralizuotoms programoms. Granuliuoto dumblo reaktoriai yra suprojektuoti veikti aerobinėmis arba anaerobinėmis sąlygomis. Aerobinis granuliuotas dumbblas yra technologija, panaši į suspenduotą bioplėvelę, kuri remiasi biomasės augimu ant granulių, o ne flokuliacija, kaip CAS gamyklose. Mažesnis SBR sistemų eksploatacinis plotas dėl nepriklausomų nusodinimo rezervuarų trūkumo (Bindhu ir Madhu, 2013) reiškia, kad jos populiarėja vienalaikiam COD, NH₃ ir P šalinimui (De Kreuk ir kt., 2005; Pronk ir kt., 2015). Komercinis šios technologijos pritaikymas yra „NeredaR“ sistema, kuri pasiekė iki 87 % fosforo pašalinimo rodiklį didelio masto gamyklose (Pronk ir kt., 2015). Nors tokios komercinės sistemos nėra skirtos naudoti mažo masto įmonėse, dėl mažesnio užimamo ploto, nusodinimo baseinų nebuvimo ir santykinai didelio fosforo šalinimo lygio jos yra vertos dėmesio. Tačiau taip pat reikia atsižvelgti į tai, ar tokias sistemas pakankamai lengva valdyti, ar fosforo šalinimas yra patikimas ilgą laiką. Be to, kiek mums žinoma, nėra pranešimų apie labai kintančių srautų, kurie yra įprasti atliekant nedidelio masto darbus, poveikį AGS sistemų veikimui. Sekvenciniai periodiniai bioplėvelės reaktoriai vis dar laikomi gana nauja apdorojimo technologija (Mielcarek ir kt., 2015); Tačiau jų reputacija auga. Augimo nešiklis gali būti fiksuotas, mobilus arba pakabinamas. Visi variantai pasižymi iki 50 % didesniu biomasės sulaikymu, palyginti su aktyviuoju dumblu, nereikia dumblo nusodinimo, o naudojant vieno bako reaktorių sutaupoma vietos (Garzon – Zuniga ir Gonzalez – Martinez, 1996; Jabari ir kt., 2014); privalumai, kurie gali būti naudingi naudojant juos nedidelio masto darbuose. EBPR buvo aptiktas fiksuoto sluoksnio bioplėvelės sekos kaitos reaktoriuose daugeliu atvejų, nors stebėti pašalinimo greičiai buvo nepastovūs, Giesecke ir kt. pranešė, kad laboratoriniu mastu bendras fosforo pašalinimo greitis siekė > 90 %. (2002), Li ir kt. (2003) ir Yin ir kt. (2015), o kituose tyrimuose nurodytas vidurkis yra nuo 70 iki 90 % (Garzon – Zuniga ir Gonzalez – Martinez, 1996; Rahimi ir kt., 2011). Be to, kai kurie teigia, kad norint pasiekti žemą fosforo kiekį nuotekose, būtinas papildomas anglies šaltinis arba cheminis nusodinimas (Pastorelli ir kt., 1999; Wang ir kt., 2006). Daugelyje atvejų buvo pranešta apie efektyvaus biomasės šalinimo – atbulinio plovimo ar kitokiu būdu – svarbą ir neigiamą poveikį EBPR, jei tai nebus veiksmingai įgyvendinta (Morgenroth ir Wilderer, 1999; Arnz ir kt., 2001; Mielcarek ir kt., 2015). Tai svarbu atsižvelgiant į minimalios eksploatacinės priežiūros reikalavimą, kuris yra pageidautinas atliekant mažus ir (arba) nuotolinius darbus. Nors ši technologija buvo įdiegta visu mastu, akivaizdu, kad dar nepasiektas nuoseklus fosforo šalinimo lygis – šį veiksnį reikės įveikti prieš diegiant ją griežtai reglamentuojamoje aplinkoje. Be to, PAO elgesys bioplėvelėse yra menkai suprantamas, ypač atsižvelgiant į rūšių sąveiką ir jos poveikį maistinių medžiagų šalinimui (Kesaano ir Sims, 2014).

Mikrodumblių sistemų naudojimas nuotekų valymui dabar yra gerai žinomas (Martínez, 2000; Shi ir kt., 2007); Tačiau jo plataus masto taikymas maistinių medžiagų šalinimui yra labiau ribotas,

ypač aukštesnėse platumose. Fosforas yra būtina dumblių augimo maistinė medžiaga, ir tam tikromis sąlygomis dumbliai pasisavina daugiau fosforo, nei reikia augimui (Larsdotter, 2006; Powell ir kt., 2009). Tokiomis aplinkybėmis P yra paimamas kaip orto fosfatas ir saugomas polifosfato granulių pavidalu, kad būtų naudojamas kaip augimo rezervas, kai trūksta aplinkos fosforo. Kai neorganinio orto fosfato nėra, dumbliai pasisavina organinį fosforą, ląstelės paviršiuje jį paversdami orto fosfatu, naudodami fermentą fosfatazę (Larsdotter, 2006). Dumblių apdorojimo tirpalai paprastai būna uždarnos, atviros pakabinamos arba bioplėvelės sistemos, dažniausiai naudojant plokščią arba vamzdinę orientaciją (Hoh ir kt., 2016). Vis dėlto didžioji dalis darbo, atlikto siekiant suprasti dumblių fosforo metabolizmą, buvo atlikta atliekų stabilizavimo tvenkiniuose. Šiomis aplinkybėmis pranešama apie tik 15–30 % fosforo pašalinimą, kuris reikšmingai skiriasi priklausomai nuo temperatūros (Powell ir kt., 2009), o tai yra nepriimtina tiksliniam fosforo šalinimui, ypač vidutinio ar vėsesnio klimato juostose.

1.6. Fosforo šalinimo efektyvumas naudojant papildomo nuotekų valymo technologijas ir individualius nuotekų valymo įrenginius

Mažos apimties valymo įrenginiai geriausiu įmanomu scenarijumi biologiškai gali pašalinti tik 65 % bendro fosforo (Abegglen ir kt., 2008; Hans Group, 2018). Cheminiai reagentai gali pagerinti fosforo šalinimo efektyvumą, tačiau dėl to padidėja eksploatavimo išlaidos ir sunkiau pašalinti aktyvuoto dumblo perteklių. Pastaraisiais metais gerokai išaugo Lietuvoje gaminamų ir iš užsienio importuojamų nedidelių buitinių nuotekų valymo įrenginių tipų įvairovė. Tačiau duomenų apie tai, kaip veikia tokie nedidelio masto įrenginiai, trūksta. Išanalizavus trijų tokių įrenginių veikimą, paaiškėjo, kad aktyvusis dumblas iš mažų įrenginių (t. y. šešių asmenų šeimai) nepakankamai pašalina fosforo junginius iš nuotekų. PO₄-P koncentracija išvalytose nuotekose svyravo 1–17 mg/l, ir daugeliu atvejų jo pašalinimas buvo neefektyvus arba šalinimo procesas iš viso nevyko (Mažeikienė ir Vaiškūnaitė, 2018). Kai kurie tyrėjai taip pat pažymi, kad mažos gamyklos (apie 900 l/dieną) dažnai nepakankamai išvalo nuotekas ir taip teršia paviršinius ir gruntinius vandenį (Oakley ir kt., 2010; Gill ir kt., 2009, 2011). Nuotekos į aplinką išskiria vis daugiau azoto ir fosforo junginių, sukeldamos eutrofikacijos procesus (Weedon ir kt., 2017; Bustillo – Lecompte ir Mehrvar, 2017). Nuotekų valymo kokybės reikalavimai tampa vis griežtesni (Išmetamųjų teršalų ribinių verčių gairės, 2001 m.; Aplinkos apsaugos agentūra, 2015 m.; Nuotekų tvarkymo reglamentas Nr. D1–236, 2006 m.). Visa Lietuvos teritorija patenka į eutrofikacijos jautrią zoną, kuriai taikomi santykinai griežtesni nuotekų valymo reikalavimai (Europos direktyva, 1991 m.). Pasak LR Aplinkos ministerijos, 26 % šalies gyventojų nuotekas valo individualiuose valymo įrenginiuose. LR nuotekų tvarkymo reglamento Nr. D1–236 (2016 m.) pakeitimais aprašomas fosforo junginių (iki 5 mg/l) ir azoto junginių (iki 25 mg/l) šalinimo procesas mažose nuotekų valyklose. Kai 2019 m. įsigalios pataisos, vartotojams bus suteiktas 10 metų pereinamasis laikotarpis, per kurį jie galės įdiegti papildomas technologijas valymo įrenginiuose arba pakeisti visą įrangą. Įvairiose Europos šalyse, tokiose kaip Norvegija, Suomija, Vokietija, Šveicarija ir Švedija, buitinių nuotekų valymo įrenginiai turi pašalinti daugiau nei 90 % teršalų.

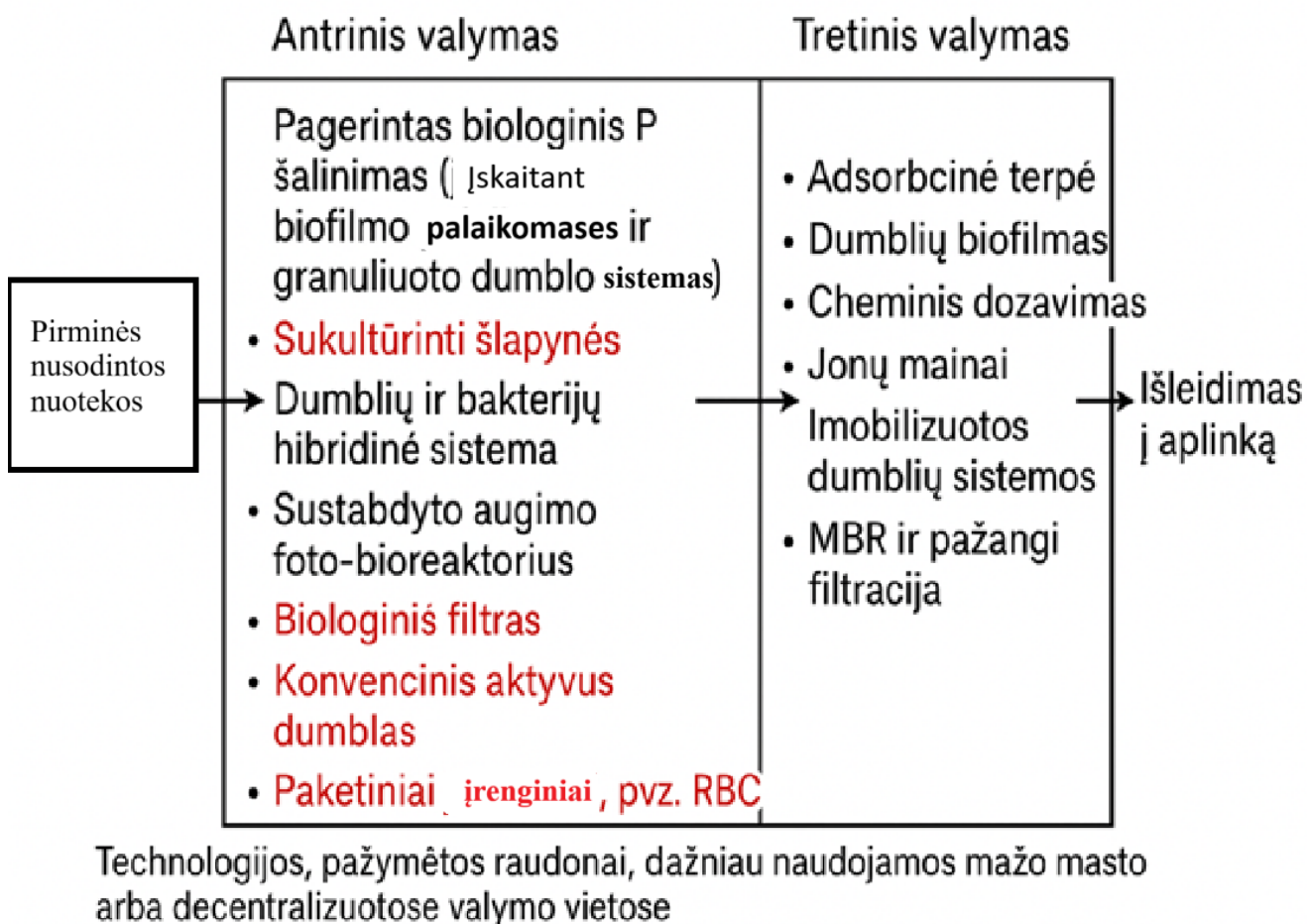
Neigiamas nepakankamai išvalytų nuotekų poveikis aplinkai ir vis griežtėjantys aplinkosaugos reikalavimai reikalauja ieškoti patobulintų nuotekų valymo technologijų. Tyrėjai nuolat ieško naujų metodų fosforo junginiams iš nuotekų pašalinti, kuriems nereikia cheminių medžiagų (Ke ir kt., 2012; Jenssen ir kt., 2010; Whittom ir kt., 2015). Paprastai, kai po pirminio valymo netenkinami nuotekų valymo reikalavimai, taikomas tretinis valymas, siekiant sumažinti likutinę Nt ir Pt koncentraciją (Omosa ir kt., 2012; Serra ir kt., 2014). Tretinis valymas yra svarbus, kai išvalytos nuotekos išleidžiamos į jautrias ekosistemas, tokias kaip upės ar ežerai, arba naudojamos požeminio vandens regeneracijai ar žemės ūkyje. Tretinio valymo įrenginiams reikalingi dideli plotai, kvalifikuota priežiūra ir sudėtingas filtrų valymo procesas (Serra ir kt., 2014; Biswas ir Mishra, 2016; Garcia – Ivars ir kt., 2017). Nuotekų valymo įrenginiuose naudojami lašeliniai filtrai, smėlio filtrai, adsorbentiniai filtrai, mikrofiltrai, ultrafiltracijos membranos, nanofiltracijos membranų moduliai, jonų mainų ir filtrų sluoksniai (Matulova ir kt., 2010; Garcia – Ivars ir kt., 2017; Yang ir kt., 2017).

Dauguma šių filtrų yra brangūs, jiems reikia elektros, jie netinka filtruoti nedidelius nuotekų kiekius ir nėra veiksmingi šalinant fosforą. Be to, daugeliu atvejų naudojamos papildomos cheminės medžiagos, o valymo procese dalyvaujanti filtro medžiaga po tam tikro laiko turi būti utilizuota kaip atliekos; Panaudoto užpildo negalima perdirbti. Kita vertus, fosforas yra vertinga biogeninė medžiaga, kurios atsargos senka. Rekomenduojama iš nuotekų pašalinti fosforo junginius ir juos kaupti filtravimo medžiagoje, kuri vėliau gali būti naudojama kaip trąšos žemės ūkyje (Hukari ir kt., 2016; Jenssen ir kt., 2010; Chowdhury ir kt., 2017). Tretinio nuotekų valymo technologijos bruožai turėtų būti „universalumas“, „saugumas“ ir „ekologiškumas“ (Massoud ir kt., 2009; Johansson Westholm, 2010; Serra ir kt., 2014; Žibienė ir kt., 2015; Powley ir kt., 2016). Tyrėja J. Šarko savo disertacijoje siekė sukurti mažos galios (nuotekų srautas ~1000 l/d) tretinio valymo įrenginius, kurie pagerintų teršalų šalinimo proceso efektyvumą, ypatingą dėmesį skiriant fosforo junginių šalinimui iš nuotekų populiariausio tipo bioreaktoriuose (t. y. mažos galios bioreaktoriuose). Tikslas – įvykdyti nustatytus reikalavimus po buitinių nuotekų valymo, naudojant pagrindinį ir tretinį valymą. Bendras valymo efektyvumas bus > 90 %, o išvalytose nuotekose bus mažiau nei 1 mg/l bendrojo fosforo. Alternatyvi sistema čia siūlomai idėjai yra decentralizuota nuotekų valymo sistema, kuri šiuo metu populiari Norvegijoje ir susideda iš septiko, pumpavimo šulinio, žemyn nukreipto aerobinio biofiltro ir požeminio horizontalaus srauto (dirbtinės pelkės). Biofiltras naudojamas organinėms teršalams ir nitrifikacijai šalinti, o dirvožemio ir augalų filtras – fosforui. Dažniausiai naudojamas užpildas yra geležimi prisotintas smėlis, kriauklinis smėlis arba lengvasis užpildas (Adam ir kt., 2007a). Nors sistema yra efektyvi, ji yra sudėtinga, o jos komponentai užima daug vietos. Septikai nėra pageidautini, nes jie užima daug vietos ir gali skleisti nemalonų kvapą. Dar vienas alternatyvios sistemos trūkumas yra tas, kad lašelinis biofiltras šaltuoju metų laiku gali užšalti ir nustoti veikti. Be to, didelės eksploatavimo išlaidos atsiranda dėl elektros energijos naudojimo siurbliams, valantiems nuotekas kiekviename iš trijų valymo etapų. Tačiau sorbentas, kuris yra prisotintas fosforu, nepašalinamas. Todėl medžiaga negali būti perdirbama kaip dirvožemio trąša, skirta naudoti žemės ūkyje, kur reikalingos fosfato trąšos. Šiaurės šalyse tikslas – iš nuotekų išgauti ir perdirbti fosforą (Jenssen ir kt., 2010). Naujai sukurtas tretinio valymo įrenginys, įrengtas kompaktiškoje dviejų pakopų sistemoje su pirminiu aktyviojo dumblo sistema, neturės tokių trūkumų, tačiau užtikrins toki patį aukštą nuotekų valymo lygį. Dabartinėje mokslinėje literatūroje nėra įrodymų, kad tokie nedideli valymo įrenginiai gali pasiekti šiame eksperimente parodytą efektyvumą nenaudodami elektros ir cheminių medžiagų fosforui šalinti, būdami vos pastebimi ir bekvapiai. Galimybė perdirbti filtro medžiagą taip pat yra privalumas.

Tretinio valymo įrenginiai užpildomi sorbento medžiaga, kai pagrindinės nuotekos iš valymo įrenginių prateka per užpildą, nenaudojant elektros. Kompaktiška sistema, susidedanti iš pagrindinio ir tretinio valymo įrenginių ir naujai sukurto tretinio nuotekų valymo įrenginių, buvo išbandyta pagal darnųjį Europos standartą EN 12566–3. Bandymo laikotarpiu iš sistemos nebuvo išleidžiamas perteklinis dumblas, į ją nebuvo dozuojami reagentai, sistema sunaudojo tik 119 kW elektros energijos, o išvalytose nuotekose buvo < 1 mg/l fosforo. Bendrą nuotekų valymo efektyvumą galima paaiškinti taip: ChDS – 95,2 %, BDS5 – 99,2 %, BB – 99,4 %, NH4–N – 99,6 %, Nt – 82,2 % ir Pt – 91,8 %. Sistema yra efektyvi, eksploatavimo išlaidos yra gana mažos, nenaudoja cheminių reagentų ir yra ekologiška.

Fosforo (P) šalinimas iš buitinių nuotekų pirmiausia skirtas sumažinti eutrofikacijos potencialą priimamuosiuose vandenyse ir yra privalomas bei plačiai paplitęs daugelyje šalių. Tačiau dauguma fosforo šalinimo technologijų buvo sukurtos naudoti dideliuose nuotekų valymo įrenginiuose, kurie pasižymi masto ekonomija, griežta stebėseną ir turi vidinę eksploatavimo patirtį. Mažos valymo įmonės dažnai neturi šių prabangos privalumų, o tai yra problema, nes nerimaujama, kad fosforo išmetimas iš mažų valymo sistemų gali turėti didesnę poveikį aplinkai nei manyta anksčiau. Mokslinėje literatūroje vis plačiau apžvelgiamos fosforo šalinimo technologijos, siekiant nustatyti, kurios apdorojimo galimybės tinka mažo masto taikymui. Padaryta didelė pažanga kuriant kai kurias technologijas, skirtas mažo masto taikymams, būtent sorbcijos terpes. Tačiau, kaip rodo ši apžvalga, trūksta mažesnio masto fosforo šalinimo valymo technologijų, ypač tvirtų ir patikimų variantų, kuriems reikalinga minimali eksploatavimo ir priežiūros patirtis arba kurie tinka šiaurinėms

platumoms. Reaguojant į didėjančią reguliavimo spaudimą, reikėtų investuoti į naujų fosforo šalinimo technologijų kūrimą arba esamų pritaikymą, ypač diegimą mažuose valymo įrenginiuose.



1.6 pav. Antrinio ir tretinio valymo technologijos (Bunce ir kt., 2018)

Pridėta druska (pvz., trivalenčių metalų druskos, geležies chloridas) nusodina fosforą nuotekose, o susidariusios kietos liekanos pašalinamos gravitaciniu nusodinimu arba filtravimu. Nors susidariusiose nuosėdose gali būti daug fosforo, chemiškai surišto fosforo atskyrimas gali būti sudėtingas, todėl efektyvus fosforo atgavimas tolesniam naudojimui yra mažai tikėtinas (Oleszkiewicz ir kt., 2015). Tai yra trūkumas, palyginti su biologinėmis fosforo šalinimo sistemomis, nes riboja ekonominę naudą, gaunamą vėlesniu fosforo prisotinto dumblo panaudojimu. Nors buvo atliktas darbas siekiant užtikrinti labiau kontroliuojamą kritulių išsiskyrimą (pvz., struvito pavidalu) (Le Corre ir kt., 2009 m.) ir yra keletas komercinių sprendimų, tokie metodai buvo nevienodos sėkmės. Be to, fosforo pašalinimo greitis paprastai yra proporcingas pridėtos cheminės medžiagos masei, o tai turi įtakos susidariusių papildomų kietųjų dalelių kiekiui; todėl yra esminių sąnaudų pranašumų, susijusių su naudojamos druskos kiekiu ir kietųjų dalelių atskyrimo metodu. 1 mg/l fosforo koncentracija nuotekose gali būti pasiekta įprastiniu gravitaciniu nusodinimu (Burton ir kt., 2014). Tačiau griežtesni nuotekų standartai paprastai reikalauja sudėtingesnių atskyrimo metodų.

Pastaraisiais metais daug nuveikta siekiant pagerinti fosforo šalinimą filtrų sistemose, naudojant aktyvias medžiagas (pvz., Drizo ir kt., 2006; Shilton ir kt., 2006; Gustafsson ir kt., 2008; Herrmann ir kt., 2014). Skirtingai nuo tradicinių filtravimo sistemų, reaktyviosios medžiagos filtrai remiasi specifinių medžiagų fosforo sorbcijos savybėmis, kad specialiai pašalintų fosforą iš nuotekų

(Arias ir kt., 2003), o ne naudoja filtro medžiagą vien biomasei pritvirtinti. Sugeriančios medžiagos gaminamos iš natūralių produktų (pvz., apatito, boksito arba klinčių), pramoninių atliekų (pvz., lakiųjų pelenų, ochros arba plieno šlako) arba žmogaus sukurtų produktų (pvz., „Filtralite™“). Yra keletas komerciškai prieinamų produktų, iš kurių polonitas yra plačiausiai ištirtas. Naudojant polonitą komunalinėms nuotekoms valyti vienerius metus, o fosforo sorbcijos pajėgumas – 120 g/kg, fosfatų pašalinimo rodiklis siekė 91 %. Tačiau tokių medžiagų veiksmingumas ilgesniu laikotarpiu reikalauja tolesnių tyrimų. Pavyzdžiui, Shilton ir kt. (2006 m.) pranešė apie reikšmingą fosforo šalinimo sumažėjimą antroje jų 10 metų trukmės tyrimo dalyje. Filtro terpė fosforą pašalina sorbcijos arba tiesioginio nusodinimo būdu. Trumpai tariant, tai apima neorganinio fosforo judėjimą iš nuotekų į paviršių arba į aplinkoje esančių reaktyviųjų komponentų (pvz., kalcio ar geležies) telkinį, kur jis kaupiasi (Brix ir kt., 1999). Taigi, fosforo šalinimo pajėgumas priklauso nuo terpės mineralinio kiekio. Ankstyvieji fosforo šalinimo sorbcijos terpėmis tyrimai daugiausia buvo skirti vietinio smėlio ir žvyro naudojimui (pvz., Mann ir Bavor, 1993). Pastaruoju metu, atsiradus įvairioms natūralioms ar žmogaus sukurtoms medžiagoms, išplėtėjo šios technologijos nedidelio masto taikymo galimybės.

Jonų mainų technologijos yra gerai žinomos ir naudojamos daugelyje sričių, įskaitant vandens gėlinimą ir dejonizaciją (Awual ir Jyo, 2011). Jonų mainų principas taip pat gali būti taikomas fosforui pašalinti iš nuotekų, ir kai kurie teigia, kad ši technologija gali būti ypač tinkama naudoti decentralizuotose vietose (Zhao ir Sengupta, 1998). Nors jie nebuvo taip plačiai ištirti ar taikomi kaip kiti fizikocheminiai fosforo šalinimo metodai, kai kurių mainų terpių didelis selektyvumas reiškia, kad jų svarstymas yra pagrįstas.

Vyraujanti P forma nuotekose yra anijoninė. Fosfatų jonai yra grįžtamai keičiami tarp skystų nuotekų ir kietojo jonų mainų įrenginio, užtikrinant vienu metu pašalinimą ir regeneravimą (Martin ir kt., 2009). Imobilizuotos metalo katijonų dalelės paprastai sudaro polimerų mainų matricą, vadinamą polimeriniu ligandų keitikliu, ant kurios dedamos P selektyvios nanodalelės (pvz., geležies oksidas) (Zhao ir Sengupta, 1998). Dėl šio metodo nuotekose esantys P anijonai yra labiau linkę rinktis nei kiti „konkuruojantys“ jonai, tokie kaip sulfatai ar chloridai. Tradiciškai tai buvo sudėtinga dėl santykinai mažo fosfatų jonų kiekio nuotekose, palyginti su konkuruojančiomis rūšimis.

1.7. Natūralūs sorbentai

Veiksmingų ir patvarių sorbentų paieška buvo pagrindinė problema daugiau nei dešimtmetį. Tačiau fosforo sorbcijos pajėgumo patvarumas vis dar yra tyrimų objektas. Kadangi fosforas pašalinamas per sorbcijos ir nusodinimo procesus, Ca, Fe ir Al kiekis yra svarbūs efektyviam fosforo pašalinimui. Todėl filtro medžiagą reikėtų rinktis labai atsargiai. Akivaizdus ir tvarus sprendimas taip pat būtų atskiras filtrų blokas, kuriame būtų pakaitinė medžiaga, pasižyminti dideliu fosforo surišimo pajėgumu. Tokiose sistemose tinkamas išankstinis apdorojimas taip pat prailgins filtravimo terpės tarnavimo laiką, sumažins užsikimšimo riziką ir leis naudoti smulkesnes reaktyvias filtravimo medžiagas, turinčias didesnę sorbcijos talpą.

Tradiciškai vietinis smėlis ir dirvožemis yra naudojami kaip filtravimo terpė požeminėse šlapžemėse, siekiant išlaikyti fosforą, net neturint jokių duomenų apie fosforo pašalinimo efektyvumą. Per pastarąjį dešimtmetį atlikti tyrimai parodė, kaip svarbu įsigyti vietinių medžiagų, turinčių didelį fosforo sulaikymo pajėgumą.

Dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) yra įprastas nuosėdines uolienas formuojantis mineralas, esantis didžiuliuose kelių šimtų pėdų storio sluoksniuose. Jie randami visame pasaulyje ir yra gana dažni nuosėdose. Šios uolienos tinkamai vadinamos dolomitais arba dolomitiniais kalkakmeniais. Fosforo pašalinimo iš dolomito efektyvumas sudarė 44% įvesto fosforo. Adsorbuoto fosfato kiekis taip pat padidėjo didėjant pH nuo 1 iki 11 (Karaca ir kt., 2004).

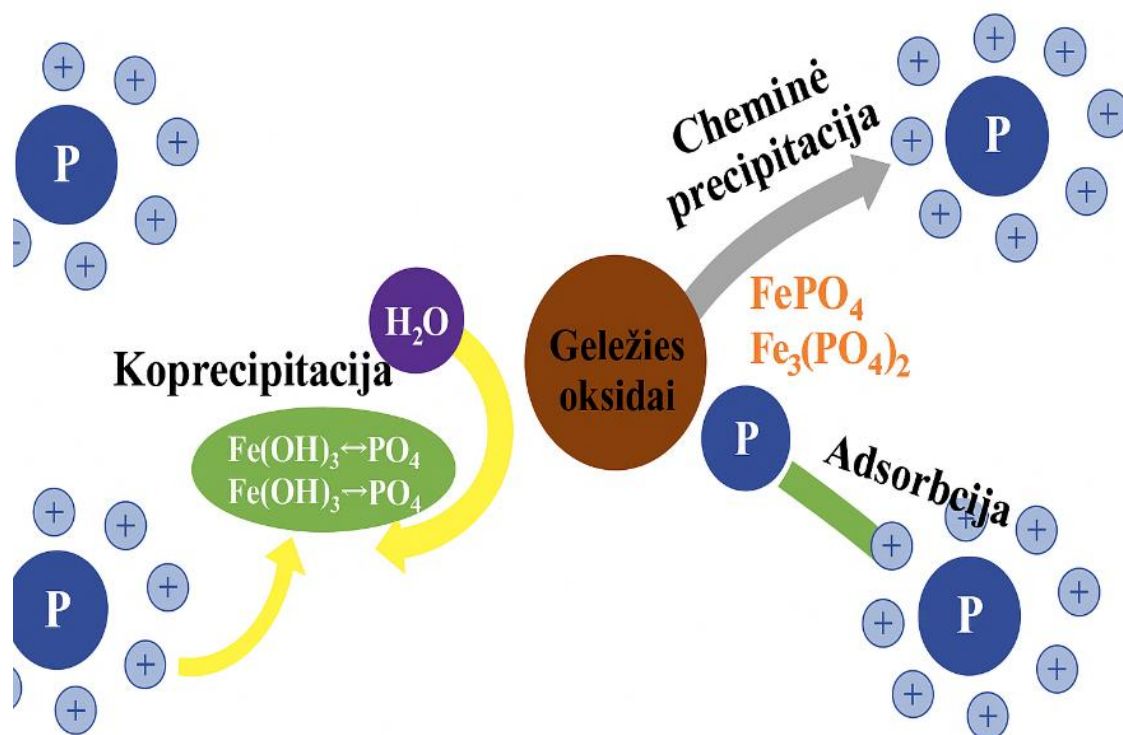
Žvyro sistemose pagrindiniai fosforo pašalinimo mechanizmai yra adsorbcijos ir kritulių reakcijos su Ca, Al ir Fe, tačiau, kaip ir visose aplinkose, biologinis asimiliacija ir augalų įsisavinimas gali atlikti svarbų vaidmenį. (Korkusuz ir kt., 2005) parodė, kad daugelyje požeminių šlapžemių substratų (pvz., žvyro, skaldos, smėlio ir kt.) paprastai nėra didelių Ca, Al, Mg ir Fe koncentracijų, todėl paprastai pašalinamas fosfato kiekis yra žemas ir labai skiriasi įvairiose sistemose dėl skirtingų

naudojamų medžiagų. (HE ir kt., 2007) pranešė, kad per 14 savaičių žvyro pelkių eksperimentą buvo pašalinta TP nuo 6,8% iki 54%, o vidutiniškai 22,44%. Bandomosiose gamyklose, kuriose yra vidutinio dydžio žvyras, gautas iš karjero, (Akratos & Tsihrintzis, 2007) nustatė didesnę smulkaus žvyro (89%), po to vidutinio dydžio žvyro (67%) ir trinkelio (57%) šalinimo efektyvumą. Kitų dviejų agregatų šalinimo efektyvumas buvo žymiai mažesnis (vidutinis žvyras su nendėmis 28,2 %; vidutinis žvyras tik 43,9 %). PO_4^{3-} ir TP pašalinimo efektyvumui daugiausia įtakos turėjo porėtos terpės dydis ir tipas.

Smėlio ar žvyro substratuose fosforas prie terpės jungiasi pirmiausia per adsorbcijos ir nusodinimo reakcijas su kalciumu (Ca), aliuminiu (Al) ir geležimi (Fe). Kai pH lygis viršija 6, reakcijos yra fizinės, geležies ir aliuminio oksidų adsorbcijos ir nusodinimo, kaip mažai tirpių kalcio fosfatų derinys. Taigi, filtravimo terpės gebėjimas pašalinti fosforą gali priklausyti nuo šių mineralų kiekio substrate. Tačiau fosforo pašalinimo efektyvumas iš pradžių dažnai būna didelis, o vėliau mažėja, nes smėlio P sorbcijos pajėgumas išsekvojamas. Svarbiausia smėlio savybė, lemianti jų gebėjimą pašalinti fosforą, buvo kalcio kiekis. Tais atvejais, kai valomos nuotekos yra rūgštesnės, Fe ir Al kiekis gali būti svarbesnis, nes kritulių reakcijos su šiais jonais yra palankios esant žemesniam pH lygiui. Smėlio filtrai taip pat žinomi kaip veiksmingi kompleksinio nuotekų valymo įrenginiai (BOD, ChDS, $\text{NH}_4\text{-N}$, o kai kuriais atvejais $\text{PO}_4\text{-P}$ ir išmatų koliforminės bakterijos) (Vohla ir kt., 2011).

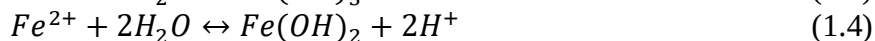
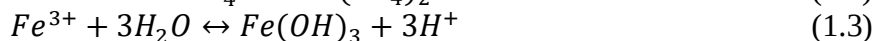
Palyginti su įprastais mineraliniais dirvožemiais, durpės pasižymi išskirtinėmis savybėmis, kurios lemia jų potencialą būti naudojamoms fosforo šalinimui iš vandens ar nuotekų. Durpėse gausu organinių medžiagų, kurios gali sudaryti įvairius cheminius kompleksus su fosforo junginiais. Taip pat durpės pasižymi itin dideliu specifiniu paviršiaus plotu – daugiau nei 200 m^2/g , bei labai dideliu poringumu, siekiančiu 80–90 %. Šios savybės suteikia durpėms didelį sorbcinį pajėgumą, tačiau tai labai priklauso nuo jų mineralizacijos lygio bei tirpalo, kuriame yra fosforo, savybių. Fosforo šalinimas durpėmis yra sudėtingas procesas, nes fosforo jonai dažnai sąveikauja tiek su organiniais, tiek su neorganiniais dirvožemio komponentais. Tokios sąveikos rezultatas – sudėtingų cheminių kompleksų susidarymas, kurie gali būti adsorbuojami durpių matricoje arba nusėsti nuosėdose. Mineralizuotose durpėse fosforo kiekis gali sumažėti dėl šių kompleksinių sąveikų, tačiau jų veiksmingumas labai priklauso nuo fosforo koncentracijos tirpale. Kõiv’as ir kt. (2009) atlikti eksperimentiniai tyrimai parodė, kad fosforo šalinimo procesas, naudojant gerai mineralizuotas durpes kaip filtravimo medžiagą, praktiškai neįvyksta, jei fosfato koncentracija tirpale yra mažesnė nei $\sim 1,5 \text{ mg/L}$. Tai rodo, kad durpės gali būti nepakankamai aktyvios adsorbuoti ištirpusius ortofosfatus žemose koncentracijose, kas dažnai pasitaiko realiose nuotekose ar paviršiniuose vandenyse. Vohla ir kt. (2011) iškelia hipotezę, kad fosfato molekulės, esant mažoms koncentracijoms, gali būti per mažos ar per laisvos struktūriškai, kad galėtų būti efektyviai adsorbuojamos tiesiogiai ant durpių paviršiaus. Todėl gali reikėti tam tikros fosfatų agregacijos arba kompleksavimo, sudarant didesnius molekulinis darinius, kurie galėtų būti geriau sulaikomi durpių porose ar susirišti su jų paviršiaus funkcinėmis grupėmis. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus, galima teigti, kad durpės, nors ir turinčios geras fizines bei chemines savybes, nėra visuomet efektyvios fosforo šalinimui, ypač esant žemoms koncentracijoms. Norint padidinti jų sorbcinį pajėgumą, gali prireikti jų modifikavimo arba derinimo su kitomis medžiagomis (pvz., geležies arba aliuminio oksidais), kurios aktyviai adsorbuoja ortofosfatus. Tolesni tyrimai turėtų būti orientuoti į durpių paviršiaus aktyvumo gerinimą bei jų sąveiką su įvairiomis fosforo rūšimis, skirtingomis aplinkos sąlygomis.

Fosforo šalinimo geležies oksidais mechanizmo supratimas yra esminis dalykas norint toliau optimizuoti ir taip padidinti jo valymo efektyvumą. Kaip parodyta 1.7 paveiksle, geležies oksidai fosforą iš vandens pašalina daugiausia adsorbcijos, cheminio nusodinimo ir bendro nusodinimo būdu.



1.7 pav. Fosforo šalinimo geležies oksidais schema (Wang ir kt., 2024)

Kai pH yra žemiau nulinio geležies oksidų krūvio taško, geležies oksido paviršius įgauna teigiamai krūvį dėl paviršiaus hidroksilo grupės protonavimo (Grybos ir kt., 2009). Todėl jis gali fiksuoti neigiamai įkrautus fosfatus ligandų mainais. Gausus – OH ant geležies oksido gali jungtis prie fosfato ir sudaryti viendančius arba dvidančius vidinės sferos paviršiaus kompleksus (Elzinga ir Sparks, 2007; Weng ir kt., 2020). Adsorbcijos efektyvumas labai priklauso nuo geležies oksidų savybių, tokių kaip dalelių dydis, porų struktūra, savitasis paviršiaus plotas ir kristališkumas (Hsu ir kt., 2020; Wang ir kt., 2013). Vandeninėje aplinkoje geležies oksidai hidrolizuosis į trivalenčius ir divalenčius geležies jonus, o dalis jų išsiskirs į tirpalą. Esant skirtingoms pH vertėms, fosfato jonai gali sudaryti skirtingus nuosėdas su geležies ir geležies jonais. (1 ir 2 lygtys) (Yang ir kt., 2023). Kadangi geležies jonai linkę polimerizuotis ir nusodinti į hidroksidus vandenyje (3 ir 4 lygtys), šiame procese gali dalyvauti fosfato jonai, dėl kurių susidaro fosfatų koprecipitatai, tokie kaip $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PO}_4$ ir $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{PO}_4$ (Zhang ir kt., 2013; Zhang ir kt., 2019b).



1.8. Modifikuoti sorbentai

Tikėtina, kad adsorbcija yra raktas į efektyvų N ir P pašalinimą iš aplinkos. Pastaruoju metu buvo ištirta daugybė medžiagų, kaip azoto ir fosforo adsorbentai, įskaitant ceolitus, aktyvintą anglį, metalų oksidus ir kt. Tačiau adsorbentai, galintys efektyviai išvalyti mažos koncentracijos tirpalus ir užtikrinti mažą likučių kiekį nuotekose. Europos Sąjungos ir kitų šalių teisiniai reikalavimai kelia aukštus standartus komunalinių nuotekų valymui. Dėl didelio pašalinimo efektyvumo, prieinamumo

ir įperkamumo ceolitai laikomi perspektyviomis vandens valymo medžiagomis. Klinoptilolitas, vienas iš labiausiai paplitusių natūralių ceolitų, turi daug vertingų fizikinių ir cheminių savybių, tokių kaip katijonų mainai, katalizė ir molekulinė filtracija. Jis buvo pasiūlytas kaip puikus adsorbentas amonio pašalinimui. Pakeisti natūralių mineralų paviršiaus krūvį iš neigiamo į teigiamą ir suteikti jiems galimybę adsorbuoti fosfatų anijonus, būtina modifikacija. Norint pakeisti natūralių mineralų paviršiaus krūvį iš neigiamo į teigiamą ir leisti jiems adsorbuoti fosfatų anijonus, būtina modifikacija. Aktyvų medžiagų sintezė yra labai patraukli dėl įvairių jų pritaikymo vandens valymui. Neseniai buvo pastebėta, kad ceolitas, esantis ant bimetalinių Fe/Ni nanodalelių, gali vienu metu adsorbuoti nitratus ir fosfatus. Kaip ir išbandytas bifunkcinis nanokompozitas, kuriame yra implantuotų Fe(III) hidroksido nanodalelių, jis tinkamas vienu metu nitratus ir fosfatų pašalinimui. Tačiau yra mažai mokslinės literatūros apie sorbentus, kurie vienu metu pašalina amonio azotą ir fosforo rūgšties fosfatą iš tikrų nuotekų. Natūralių mineralų fosfatų adsorbcijos gebėjimas žymiai pagerėja modifikuojant daugiavalenčiais metalais, tokiais kaip Zr^{4+} [33], La^{3+} [34], Al^{3+} [35] arba Fe^{3+} [33], tačiau pastaraisiais dešimtmečiais tai yra perspektyvus būdas pagerinti efektyvumą. sorbentų aktyvumas yra jų mikrobangų spinduliavimas. Daugumoje šios srities tyrimų pateikiami atskirų sintetinių sorbentų pavyzdžiai, apšvitinti mikrobangomis įvairiomis sąlygomis. Veikiant mikrobangų spinduliuotei, juose atsiranda naujų mikroįtrūkimų, susmulkinami stambūs grūdėliai, o tai žymiai padidina aktyvų sorbento paviršiaus plotą, be to, sorbentų švitinimas tiesiogiai druskos tirpaluose žymiai padidina ant paviršiaus nusėdusio metalo kiekį. mineralo paviršius. Tyrime pagrindinis dėmesys skiriamas amoniako ir fosfatų pašalinimui iš vandeninių tirpalų naudojant naują metalą ir mikrobangomis apdorotą klinoptilolitą. Pasiūlytas naujas klinoptilolito modifikavimo būdas, pagaminti ir išbandyti keturiais būdais modifikuoti mėginiai, jų savybės palygintos su natūralaus ceolito savybėmis (Stepova ir kt., 2023).

Per pastarąjį dešimtmetį pastebimai išaugo susidomėjimas anglies nanomedžiagų, kaip sorbentų, naudojimu fosforo šalinime (Suliman ir kt., 2023). Grafenas plačiai naudojamas kaip adsorbentas. Grafenas yra anglies nanomedžiaga, turinti didelį specifinį paviršiaus plotą ir palankias mechanines bei šilumines savybes. Tai struktūra, sudaryta iš vieno anglies sluoksnio, išdėstyto kaip dvimatis (2D) lakštas, suskirstytas į šešiakampes korio groteles. Grafenas pasižymi gebėjimu sudaryti specifines sąveikas, tokias kaip π – π ir hidrofobinę sąveiką su analitais. Tačiau grafeno lakštai linkę lengvai agreguotis, todėl grynas grafenas yra mažiau veiksmingas kaip adsorbentas (Song ir kt., 2019). Todėl buvo dedama daug pastangų kuriant funkcinis grafeno oksido (GO) kompozitus. Taip siekiama sustiprinti adsorbcijos sąveiką, padidinti adsorbcijos pajėgumą ir sušvelninti grafeno lakštų polinkį aglomeruotis. Išskirtinė sluoksninė GO struktūra siūlo daugiau aktyvių sorbcijos vietų tikslinėms analitams.

Kitas anglies sorbentas, kurį galima lengvai modifikuoti, yra anglies nanovamzdeliai (CNT). CNT yra molekulinio masto vamzdžiai, sudaryti iš grafitinės anglies, pasižyminčiomis išskirtinėmis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, tokiomis kaip padidėjęs paviršiaus plotas, išskirtinis stabilumas, mechaninis stiprumas, hidrofobiškumas, delokaliizuota π –elektronų sistema ir funkcionalumas. Daugiasienių anglies nanovamzdelių (MWNT) naudojimas vienasieniuose CNT adsorbentuose pagerina jų mechaninį ir terminį stabilumą. Jie turi kelis anglies nanovamzdelių sluoksnius, kurie yra sudėtingai išdėstyti vienas kitame, primenantys konfigūraciją, kurioje keli CNT yra įdėti vienas į kitą. Tiek CNT, tiek MWCNT gali sudaryti nekovalentinius ryšius su DES sluoksniu. Be to, Fe_3O_4 nanodalelių įtraukimas į struktūrą sukuria magnetinius sorbentus, kuriuos lengvai pritraukia išorinis magnetas.

Metaliniai organiniai karkasai yra dar viena sorbentų klasė, kuri vis labiau populiarėja. Kai metalų jonai ar klasteriai koordinuojasi su organiniais ligandais, MOK turi labai porėtą ir kristalinę struktūrą. MOK charakteristikos labai skiriasi priklausomai nuo pirmtakų santykio ir sintezės sąlygų, todėl gaunama daugybė medžiagų, pasižyminčių išskirtinėmis savybėmis. Pagrindinis MOK privalumas yra didelis jų paviršiaus plotas (nuo 150 iki 7000 m²/g). Šis padidėjęs paviršiaus plotas prisideda prie padidėjusio adsorbcijos pajėgumo. MOK gali būti pritaikyti reguliuojamiems porų dydžiams ir funkcijoms. Be to, MOK pasižymi dideliu cheminiu ir terminiu stabilumu (iki 500 °C), yra daugkartinio naudojimo ir lengvai sintezuojami. Nepaisant šių pranašumų, kai kuriose

programose, ypač didesnėms molekulėms, gali kilti masės perdavimo apribojimų dėl būdingos MOK struktūros (Saeed ir kt., 2020).

Pastaraisiais metais molekulinio būdu įspausti polimerai įgijo platų populiarumą kaip pasirenkami sorbentai mėginių ruošimo metoduose (Turiel ir Martín – Esteban, 2019). Šios specialiai sukurtos medžiagos turi atpažinimo vietas, kurios selektyviai jungiasi su tiksline molekule, išskiriant jas nuo artimai susijusių molekulių. Molekulinio būdu įsprausti polimerai yra sintetiniai polimerizuojant funkcinius ir susietus monomerus aplink medžiagą, todėl gaunamas labai kryžminis polimeras. Po polimerizacijos molekulė pašalinama. Taigi šio tipo sorbentas turi išskirtinį selektyvumą tikslinėms molekulėms, taip pat aukštą terminį stabilumą, mechaninį atsparumą ir atsparumą įvairiems cheminiam veiksniams. Be to, šie sorbentai gali būti naudojami pakartotinai, o tai žymiai sumažina eksploatavimo išlaidas. Tačiau pagrindiniai trūkumai yra daug darbo reikalaujantys paruošimo protokolai ir lėtas masės perdavimas dangoje, o tai kelia didelių iššūkių kituose procesuose (Sajini ir Mathew, 2021).

1.9. Klimato kaitos poveikis nuotekų valymo efektyvumui

Klimato kaita vis labiau įtakoja įvairius infrastruktūros sektorius, tarp jų – ir nuotekų valymo sistemas. Dėl didėjančių ekstremalių oro sąlygų, oro ir vandens temperatūros augimo, kintančio kritulių pasiskirstymo bei dažnėjančių sausros ar liūčių epizodų, nuotekų valymo įrenginiai susiduria su iššūkiais užtikrinant efektyvų teršalų šalinimą. Straipsnyje „Reducing the climate impact of residual waste treatment: A German case study on carbon management strategies“ (Schmidt ir Laner, 2025) analizuojami šie pokyčiai, jų įtaka likutinių atliekų tvarkymui bei pateikiamos galimos emisijų mažinimo strategijos, kurios gali būti pritaikytos ir nuotekų valymo kontekste. Straipsnyje nurodoma, kad šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) mažinimas tampa esminiu tikslu pasiekti klimatui neutralios visuomenės viziją. Viena iš pagrindinių priemonių – anglies dioksido valdymas, įgyvendinamas per du pagrindinius scenarijus: išankstinį anglies turinčių medžiagų atskyrimą (S_MRF) ir vėlyvą CO₂ surinkimą bei saugojimą (S_MS WI_CCS). Taikant analogiją su nuotekų valymu, galime įžvelgti, kad klimato kaita skatina ir biologinių bei cheminės filtracijos procesų peržiūrą, įtraukiant efektyvesnius taršos surinkimo ir neutralizavimo sprendimus. Vienas iš pagrindinių klimato kaitos padarinių – didesnė temperatūra – keičia biologinių procesų intensyvumą. Dėl to gali padidėti organinių medžiagų skilimo tempas, keistis mikroorganizmų aktyvumas, mažėti azoto šalinimo efektyvumas. Kaip rodo Schmidt’as ir Laner (2025) tyrimas, šiltesnė aplinka taip pat didina išmetamo CO₂ kiekį, jei nesiimama atitinkamų technologinių sprendimų. Nuotekų valymo kontekste tai reikštų būtinybę diegti papildomas oksidacijos priemones ar šilumos balanso reguliavimo technologijas. Remiantis tyrime patektu modeliavimu, apimančiu gyvavimo ciklo analizę (LCA), matyti, kad esant dabartinėms sąlygoms atliekų deginimo įrenginiai (MSWI) Kasselio mieste (Vokietija) išskiria apie 857 kg CO₂ vienai tonai atliekų. Net 31 % šių emisijų yra iškastinės kilmės. Taikant CCS technologijas, šis kiekis gali būti sumažintas iki 90 %. Tai parodo, jog panašios pažangios CO₂ kontrolės priemonės galėtų būti integruojamos ir į nuotekų valymo procesus, pvz., per biologinius filtrus ar pažangius adsorbentus. Be emisijų mažinimo, S_MRF strategijos parodyta nauda – geresnė antrinių žaliavų atskyrimo kokybė – taip pat aktuali nuotekų valymui, ypač kai kalbame apie fosforo ar sunkiųjų metalų šalinimą. Padidintas perdirbamų medžiagų išgavimas sumažina bendrą taršos kiekį. Panašiai ir nuotekų valymo srityje medžiagų perdirbimas (pvz., regeneruoti adsorbentai) gali sumažinti sąnaudas ir poveikį aplinkai. Schmidt’as ir Laner (2025) taip pat akcentuoja klimato kaitos poveikio netolygumą priklausomai nuo atliekų sudėties, energijos sistemos transformacijos ir rinkos sąlygų. Nuotekų valyme tai gali būti susiję su sezoniniais svyravimais teršalų koncentracijoje ar besikeičiančiomis technologijų sąnaudomis. Todėl būtina įgyvendinti lankstų planavimą, reguliuoti eksploatacines sąlygas bei stebėti aplinkos parametrus realiu laiku. Galiausiai, tyrimas siūlo integruotą sprendimą – derinti kelias strategijas priklausomai nuo esamos situacijos. Analogiškai, nuotekų valymo sektoriuje efektyviausi rezultatai pasiekiami taikant mišrius metodus, pvz., derinant biologinį, cheminį ir membraninį valymą. Taip pat svarbus

duomenų valdymas, atliekant reguliarius monitoringus bei numatant klimato poveikio scenarijus. Apibendrinant galima teigti, kad klimato kaita daro reikšmingą įtaką nuotekų valymo efektyvumui. Siekiant išlaikyti aukštą aplinkosaugos standartą, būtina adaptuoti technologijas prie kintančių sąlygų, taikant kompleksinius ir prognozuojamus valdymo sprendimus, remiantis gyvavimo ciklo analizėmis, kaip pavyzdį pateikia Schmidt'as ir Laner (2025).

1.10. Perdirbtų medžiagų taikymas fosforo šalinimui iš nuotekų

Pastaraisiais metais reikšmingai padidėjo susidomėjimas tvariomis ir ekonomiškai pagrįstomis technologijomis, leidžiančiomis efektyviai šalinti fosforą iš savivaldybių nuotekų. Viena iš perspektyviausių kryptių yra perdirbtų ar natūralių mineralų pagrindu sukurtų adsorbentų taikymas. Remiantis Karasa ir kt. (2024) tyrimu, Latvijoje iš natūralių geležies oksido pigmentų sukurti kalcio–geležies oksido (CaFeOxide) kompozitai pasižymėjo aukštu fosforo sorbavimo efektyvumu tiek dirbtiniuose tirpaluose (iki 83,33 mg P/g), tiek realiose nuotekose (iki 17,7 mg/g), lenkdami komercinį sorbentą Polonite®. Šios medžiagos, gaunamos termiškai apdorojant vietinius pigmentus, pasižymi dideliu aktyvumo paviršiumi ir poringumu. Sorbcijos eksperimentai atskleidė, kad sorbcijos mechanizmai apima ne tik fizinę adsorbciją, bet ir cheminę precipitaciją, kurią lemia kalcio išsiskyrimas iš medžiagos struktūros. Be to, tyrimas patvirtino, kad po panaudojimo šie sorbentai neturi fitotoksinio poveikio, o netgi skatina kviečių (*Triticum aestivum*) augimą, todėl jų antrinis panaudojimas žemės ūkyje yra perspektyvus.

Karasa ir kt. (2024) straipsnyje detalai išanalizuota šių medžiagų cheminė sudėtis, struktūra bei jų taikymo galimybės. Buvo atliktos XRPD, SEM – EDX, BET analizės, kurios parodė, kad CaFeOxide S ir T sudėtis dominuoja Ca, Fe ir O, o šios medžiagos pasižymi stabilia morfologija ir atsparumu aplinkos sąlygoms. Palyginimas su Polonite® parodė, kad CaFeOxide kompozitai turi geresnį sorbavimo potencialą tiek dėl cheminės sudėties, tiek dėl sorbcinių paviršių savybių. Tai patvirtina Langmuir modelio analizė, pagal kurią CaFeOxide T maksimalus sorbcijos pajėgumas yra didžiausias tarp tirtų sorbentų. Šio tyrimo rezultatai atveria galimybes diegti šiuos perdirbtus sorbentus ne tik laboratorinėmis sąlygomis, bet ir mažo masto nuotekų valymo įrenginiuose, ypač regionuose, kur ekonomiškai neapsimoka naudoti brangių cheminių reagentų ar pažangių membraninių sistemų. Įgyvendinant žiedinės ekonomikos principus, panaudotas CaFeOxide gali būti grąžinamas į žemės ūkį kaip trąša, taip sumažinant fosforo nuostolius visoje grandinėje.

Svarbu pažymėti, kad, nors tyrimas buvo atliktas laboratorinėmis sąlygomis, jis išryškina poreikį atlikti tolimesnius tyrimus: adsorbentų regeneracijos galimybių, sąveikos su kitais teršalais bei ilgalaikio poveikio aplinkai įvertinimo. Nepaisant to, Karasa ir kt. (2024) darbas žymi reikšmingą žingsnį tiriant inovatyvias, vietinės kilmės perdirbtas medžiagas fosforo šalinimui iš nuotekų bei jų panaudojimą kaip antrines žaliavas žemės ūkyje.

Fosforas yra būtina maistinė medžiaga, tačiau jo perteklius nuotekose yra viena pagrindinių eutrofikacijos priežasčių. Eutrofikacija lemia pernelyg didelį dumblių augimą, deguonies trūkumą ir vandens ekosistemų degradaciją. Todėl veiksmingas fosforo šalinimas iš nuotekų yra prioritetinis tikslas tiek Europos Sąjungos reglamentavimo politikoje, tiek pasauliniu mastu. Nors tradicinės cheminės ir biologinės technologijos plačiai taikomos, pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama alternatyviems metodams, paremtiems perdirbtų medžiagų taikymu. Vienas pažangiausių pavyzdžių – Walia ir kt. (2025) tyrime pristatyta inovatyvi sorbcinė medžiaga – porėtas stiklas, pagamintas iš įvairių atliekų (automobilių, elektronikos, stiklo pakuotės likučių). Naudojant geopolimerizacijos technologijas ir purinimo procesus, buvo sukurtas lengvas, poringas adsorbentas su didele vidine paviršiaus sritimi – net iki 187 m²/g. Ši savybė užtikrina išskirtinai aukštą sąlyčio paviršių su tirpalais, kas padidina fosforo sorbcijos pajėgumą. Eksperimentuose buvo pasiektas net 95,4 % fosforo šalinimo efektyvumas, o maksimalus sorbcijos kiekis siekė 31,25 mg/g, kas prilygsta arba viršija daugumą tradicinių oksidinių sorbentų. Svarbus tyrimo aspektas – medžiagos regeneravimo galimybės. Atlikus keletą adsorbcijos – desorbcijos ciklų, porėto stiklo efektyvumas išliko stabilus, o fizinės savybės reikšmingai nepakito. Tai rodo, kad ši medžiaga gali būti taikoma

ilgalaikėse arba pakartotinio naudojimo sistemose. Be to, analizė atskleidė, kad sorbentas neturi fitotoksinio poveikio, todėl, pasisotinęs fosforu, jis galėtų būti antrą kartą panaudojamas žemės ūkyje kaip lėtai išsiskirianti trąša. Walia ir kt. (2025) tyrime buvo įvertinta ir ekonominė bei aplinkosauginė tokios technologijos nauda. Kadangi medžiaga gaminama iš perdirbtų žaliavų, jos gamybos kaštai yra žemesni nei komercinių adsorbentų, o CO₂ pėdsakas – ženkliai mažesnis. Tai leidžia integruoti šį sprendimą į žiedinės ekonomikos modelį, kai atliekos tampa vertingais ištekliais. Toks modelis ypač aktualus miestams ir regionams, kur didelis stiklo ir elektroninių atliekų kiekis dar nėra pakankamai panaudojamas. Porėto stiklo adsorbcinė technologija pasižymi dideliu lankstumu: medžiagos paviršius gali būti modifikuojamas, siekiant taikyti ją kitų teršalų – amonio, nitratų ar sunkiųjų metalų – šalinimui. Tokiu būdu vienas sorbentas gali būti panaudojamas daugiafunkcinėse valymo sistemose, o tai sumažina technologijų įvairovės poreikį ir eksploatacinius kaštus. Ši medžiaga gali būti integruota į mažo masto biologines sistemas kaip tretinio valymo etapas, taip pat į decentralizuotus įrenginius, kur reikia paprastų, nebrangių, bet efektyvių sprendimų. Svarbu pabrėžti, kad šis tyrimas atskleidžia ne tik praktinę, bet ir strateginę perdirbtų medžiagų vertę nuotekų valymo sektoriuje. Vietoj to, kad būtų kaupiamos sąvartynuose, stiklo atliekos gali būti verčiamos į aukštos pridėtinės vertės produktus, užtikrinant aplinkosaugos tikslus bei kuriant vietines inovacijas. Ši kryptis gali turėti lemiamos reikšmės mažinant fosforo apkrovas paviršiniuose vandenyse ir prisidedant prie tvaraus išteklių valdymo.

Apibendrinant, Walia ir kt. (2025) darbas yra svarus indėlis į perdirbtų medžiagų taikymo fosforo šalinimui sritį. Porėtas stiklas iš perdirbtų atliekų – tai ne tik efektyvi sorbcinė medžiaga, bet ir aplinkai draugiškas sprendimas, kuris įkūnija žiedinės ekonomikos, tvarumo ir technologinės pažangos principus. Tolesni tyrimai turėtų būti nukreipti į technologijos mastelio didinimą, ilgalaikių laukinių sąlygų testavimą bei sąveiką su įvairių tipų nuotekomis

1.11. Pakartotinis naudojimas

Fosforas yra ribotas ir neatsinaujinantis išteklius, kuris atlieka esminį vaidmenį augalų augimui bei pasauliniame maisto gamybos procese. Nepaisant jo svarbos, pasauliniai fosforo ištekliai nyksta, o prieinamų žaliavų koncentracija mažėja. Dėl plačiai paplitusio fosforo naudojimo žemės ūkyje, gyvulininkystėje ir pramonėje, didelė jo dalis galutinėje stadijoje patenka į nuotekas, kurios vėliau išleidžiamos į aplinką. Toks neefektyvus panaudojimas ir galutinis išmetimas į vandens telkinius prisideda prie eutrofikacijos – reiškinio, kai maistinių medžiagų perteklius skatina dumblių žydėjimą, mažina deguonies kiekį ir kenkia vandens ekosistemoms. Ši problema paskatino mokslininkus ir aplinkosaugos politiką formuojančias institucijas ieškoti būdų, kaip atgauti ir pakartotinai panaudoti fosforą iš nuotekų. Fosforo regeneracija tampa ne tik tvarumo, bet ir strateginiu išteklių saugumo klausimu. Vienas iš perspektyviausių metodų, siekiant efektyvios fosforo eliminacijos bei atgavimo, yra adsorbuojančių medžiagų taikymas nuotekų valyme. Adsorbentai veikia kaip aktyvūs fosfatų surinkėjai, kaupiantys juos savo paviršiuje cheminėmis ar fizikinėmis sąveikomis. Šiuo metu fosforo šalinimui taikomas platus adsorbentų spektras, kuris apima tiek natūralias, tiek sintetines medžiagas (Kasprzyk ir kt., 2021). Prie natūralių adsorbentų priskiriami molis, žvyras, smėlis, lakieji pelenai, geležies oksidai bei jų junginiai. Jie dažnai pasižymi žemomis sąnaudomis ir vietiniu prieinamumu. Tuo tarpu sintetiniai adsorbentai – gelio granules, nanokompozitai, modifikuotas keramzitas, sluoksniuotieji dvigubi hidroksidai, taip pat metalų oksidai ir hidroksidai – pasižymi didesne adsorbcine geba, tačiau jų gamyba ar importas gali būti ekonomiškai nepalankus tam tikroms šalims ar regionams. Adsorbento pasirinkimas turi tiesioginę įtaką fosforo šalinimo efektyvumui ir galimybei vėliau regeneruoti sukauptą fosforą. Adsorbcijos geba lemia ne tik fosfatų pašalinimą, bet ir galimybę šiuos junginius naudoti antrą kartą – pavyzdžiui, tręšimui žemės ūkyje (Baskar ir kt., 2022). Dėl šios priežasties dedamos pastangos modifikuoti esamus adsorbentus siekiant padidinti jų aktyvumą, selektyvumą bei regeneracijos galimybes (Ai ir kt., 2023). Tačiau išlieka praktinis iššūkis – daugelis efektyviausių adsorbentų yra brangūs arba sunkiai prieinami vietinėse rinkose, o tai riboja jų platią taikymą ypač mažesniuose ar decentralizuotuose nuotekų valymo įrenginiuose. Siekdamas sumažinti eutrofikacijos poveikį, daugelis šalių įgyvendina griežtus reglamentus, apibrėžiančius

didžiausias leistinas fosforo koncentracijas išleidžiamose išvalytose nuotekose. Pavyzdžiui, Europos Sąjungoje vandens kokybės apsaugai skirta Pagrindų direktyva (EB 2000/60/EB) nustato tikslą iki 2027 metų pasiekti gerą visų vandens telkinių būklę. Tai reiškia, kad nuotekų valymo įrenginiai turi ne tik efektyviai šalinti fosforą, bet ir siekti jo surinkimo, atgavimo bei panaudojimo antriniuose cikluose. Fosforo ciklo uždarymas tampa esminiu siekiu šiuolaikinėje aplinkos inžinerijoje.

1.12. Užpildo regeneravimas

Regeneracija turi įvairių privalumų, tokių kaip antrinio užteršimo sumažinimas, galimybė susigrąžinti adsorbuojančias molekules (jei reikia) ir pakartotinis adsorbento naudojimas (Zhang ir kt., 2020). Nors tinkamų regeneravimo būdų nėra. Be to, yra du adsorbentų šalinimo būdai, būtent su metalo regeneravimu ir be metalo regeneravimu. Kai adsorbentas pašalinamas be metalo regeneravimo, jis sukelia antrinę taršą dėl adsorbente esančių metalų. Kadangi šie metalai yra kenksmingi, prieš išleidžiant adsorbentą į aplinką būtina šiuos sunkiuosius metalus atgauti (Vakili ir kt., 2019). Adsorbcijos procese neužtenka naudoti didelio pašalinimo efektyvumo adsorbentą, kiti ekonomiško adsorbcijos proceso parametrai yra metalo atgavimas ir sočiųjų adsorbentų regeneracija (G. Wu ir kt., 2018). Taigi didelio pašalinimo efektyvumo, bet prasto regeneravimo efektyvumo adsorbento naudojimas nebus komerciškai ir aplinkai naudingas. Dėl prasto regeneravimo efektyvumo reikės reguliariai keisti adsorbentą. Tačiau regeneracijos procesas atkurs pirmines adsorbento savybes, todėl jį galima naudoti pakartotinai. Adsorbentams regeneruoti mokslininkai naudoja įvairius elementus. Šių eliuentų pasirinkimas priklauso nuo įvairių veiksnių, tokių kaip adsorbento / adsorbato cheminės savybės, pH, sistemoje esantys konkuruojantys jonai / rūšys, kontakto laikas ir temperatūra. Cheminio regeneravimo būdu adsorbatų desorbcija atliekama naudojant tam tikrus tirpiklius ar chemines medžiagas tirpale arba skaidant adsorbuotas medžiagas naudojant chemines medžiagas (Omrogie ir kt., 2016). Taikant šį metodą, kaina yra didelė, o regeneracijos efektyvumas priklauso nuo adsorbatų tirpumo tirpikliuose, todėl keičiasi adsorbento cheminė struktūra. Fosforo pašalinimui iš nuotekų svarbi adsorbento cheminė sudėtis. Reaktyviosios medžiagos yra medžiagos, galinčios selektyviai pašalinti medžiagas sorbcijos arba nusodinimo būdu. Norint pašalinti fosforą iš nuotekų ar kitų vandenų, potencialioje medžiagoje turi būti junginių, galinčių surišti fosforą, pvz., Ca, Mg, Fe ir Al. Fosfato adsorbcijos Fe ir Al mechanizmas gali atsirasti keičiantis ligandais. Cheminiam regeneravimui tinka organiniai adsorbentai, turintys žemą virimo temperatūrą ir ribotą terminį stabilumą. Taikant cheminio regeneravimo metodą, tiek neorganiniams, tiek organiniams adsorbatams desorbuoti naudojami keli tirpikliai. Siekiant efektyviai atkurti vandens kokybę, buvo naudojamos įvairios Fe pagrindu pagamintos technologijos, kurios buvo plačiai ištirtos fosfato pašalinimui iš nuotekų (Sun ir kt., 2021; Ma ir kt., 2019). Geležies kempinė yra naujo tipo nulinės vertės geležies medžiaga, kuri turi mažo anglies poringumo privalumus, didelį specifinį paviršiaus plotą, žemą kainą, mažą kietumą, didelį aktyvios geležies kiekį ir stiprias elektrocheminio sodrinimo, fizinės adsorbcijos ir flokuliacijos, sedimentacijos charakteristikas (Wang ir kt., 2018; Ma ir kt., 2019). Dėl tendencijos naudoti natūralias atliekas, nusodinimo metodai dažniausiai pakeičiami metodais kurie yra pagrįsti filtravimo, sorbcijos ir biofiltravimo procesais, kuriuose naudojamos tokios medžiagos kaip Leca®, Polonite®, Rockfos®. Naudojami Pollytag®, Filtralite® ir Filtra P. Šios medžiagos buvo sukurtos iš natūralių medžiagų, atitinkamai modifikuotų, kad būtų gautas produktas su dideliu fosforo šalinimo efektyvumu (Cieslik ir kt., 2017).

2 FOSFORO JUNGINIŲ ŠALINIMO IŠ NUOTEKŲ, NAUDOJANT GELEŽIES TURINČIUS UŽPILDUS, METODIKA

2.1. Eksperimentinis stendas

Pasirinktam eksperimentui atlikti Vilniaus Gedimino technikos universiteto (VILNIUS TECH) Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedros laboratorijoje buvo sumontuotas specialus trijų kolonėlių stendas (žr. 2.1 pav.), skirtas sorbentinių medžiagų gebėjimo šalinti fosforą iš biologiniu būdu išvalytų nuotekų įvertinimui. Stendas suprojektuotas taip, kad būtų galima vienu metu stebėti skirtingų sorbentų veikimą vienodomis sąlygomis, todėl kiekviena kolonėlė buvo izoliuota, tačiau veikiama to paties eksperimentinio režimo, leidžiančio palyginti rezultatus tiesiogiai.



2.1 pav. Eksperimentinis trijų kolonėlių stendas

Stendas sudarytas iš trijų cilindro formos kolonėlių, pagamintų iš skaidraus plastiko, kurio skaidrumas leido vizualiai stebėti filtracijos proceso eigą, galimą sorbento spalvos ar struktūros pokytį ir užtikrino tikslesnę eksperimentinių parametrų kontrolės stebėjimą. Kiekvienos kolonėlės apačioje buvo įrengtos filtrato išleidimo žarnelės ir reguliuojamieji ventiliai, leidžiantys reguliuoti srauto greitį, surinkti išbėgantį filtratą ir kontroliuoti kontaktinį laiką tarp nuotekų ir sorbento užpildo. Kiekviena kolonėlė buvo pripildyta 7 cm aukščio tiriamųjų sorbentų sluoksniu. Pirmojoje kolonėlėje naudotas komercinis granuluotas sorbentas GEH®102, pasižymintis aukštu adsorbciniu aktyvumu dėl didelio specifinio paviršiaus ploto ir amorfinės geležies hidroksido struktūros. Antrojoje kolonėlėje panaudotas eksperimentinis sorbentas SBGx, kuris, remiantis literatūra, reikalauja aktyvacijos sąlygų dėl galimo geležies valentingumo pokyčio sorbento paviršiuje. Trečiojoje kolonėlėje užpildas buvo formuojamas iš smulkių plieno drožlių – antrinės pramoninės žaliavos, kuri išsiskiria didele paviršiaus sąveika ir žemu kaštų lygiu, todėl dažnai nagrinėjama kaip perspektyvi fosforo šalinimo alternatyva mažo masto decentralizuotuose valymo įrenginiuose.

Visose kolonėlėse virš sorbuojančio sluoksnio ir po juo buvo įrengti struktūriniai sluoksniai, kurie užtikrino užpildo stabilumą ir vandens srauto pasiskirstymą. Kiekvienos kolonėlės apačioje, virš dugno, buvo supiltas 3 cm aukščio smulkių granito akmenėlių sluoksnis, atliekantis atraminę ir hidrodinaminę paskirtį. Granito frakcija laikoma inertiška, todėl neturi įtakos $\text{PO}_4\text{--P}$ koncentracijos pokyčiams, bet apsaugo pagrindinį sorbuojantį sluoksnį nuo išplovimo ir užtikrina tolygų nuotekų pasiskirstymą.

Papildomai pirmojoje ir antrojoje kolonėlėse virš granito akmenėlių buvo supilti 2 cm kvarcinio smėlio sluoksniai. Antrajai kolonėlei būdingas papildomas 3 cm kvarcinio smėlio sluoksnis virš pagrindinio užpildo, skirtas sorbento prispaudimui ir apsaugai nuo išplovimo filtravimo metu. Šie sluoksniai buvo pasirinkti dėl jų cheminio inertiškumo ir didelio pralaidumo, užtikrinant, kad vienintelė aktyvi medžiaga fosforo sorbcijai būtų tiriamas sorbentas. Tokia stratifikacija taip pat užtikrina vienodą hidraulinį pasipriešinimą visose kolonėlėse, išvengiant srauto šuntavimo ar kanalizacijos efekto.

Eksperimento metu visose trijose kolonėlėse buvo palaikomos vienodos filtravimo sąlygos, siekiant užtikrinti mokslinį tyrimo objektyvumą ir galimybę palyginti skirtingų sorbentų veikimo efektyvumą. Buvo taikomas vienodas nuotekų srautas – $0,00118 \text{ m}^3/\text{h}$, užtikrinantis tolygų hidraulinį apkrovimą visiems užpildo tipams. Taip pat kiekvienoje kolonėlėje buvo palaikoma vienoda temperatūra, artima kambario temperatūrai, bei kontroliuojamas nuotekų pH, kuris išliko stabilus viso eksperimentinio laikotarpio metu. Šių parametrų suvienodinimas buvo būtinas siekiant, kad eksperimentinius rezultatus būtų galima tiksliai interpretuoti ir vertinti ne pagal išorinių sąlygų įtaką, o pagal pačių sorbentų savybes. Tokiu būdu buvo eliminuota galimų rezultatų iškraipymo rizika, kuri galėtų kilti dėl temperatūrinių, cheminės sudėties ar srauto pokyčių. Vienodų sąlygų palaikymas užtikrino, kad gauti duomenys apie $\text{PO}_4\text{--P}$ pašalinimą yra tiesiogiai susiję su konkretaus sorbento efektyvumu. Tyrimo metu filtratai buvo reguliariai surenkami iš kiekvienos kolonėlės naudojant žarnelėmis prijungtas talpas ir analizuojami laboratoriniais metodais. Buvo nustatoma ortofosfatų fosforo ($\text{PO}_4\text{--P}$) koncentracija, kuri yra vienas pagrindinių indikatorinių parametrų vertinant sorbcijos proceso veiksmingumą. Matavimai atlikti tam tikrais laiko intervalais leido stebėti sorbentų efektyvumo pokyčius laike – tai atskleidė ne tik bendrą gebėjimą šalinti fosforą, bet ir sorbcijos dinamiką, susijusią su reakcijos greičiu, aktyvių vietų prisotinimu ar galimu paviršiaus aktyvumo mažėjimu. Analizuojant gautus duomenis buvo siekiama nustatyti, kuris sorbentas pasiekia didžiausią fosforo šalinimo efektyvumą bei kaip greitai jis pasiekia stabilią veikimo fazę. Taip pat vertinta regeneracijos galimybė, atsižvelgiant į efektyvumo sumažėjimą po ilgesnio filtravimo. Ši analizė suteikė pagrindą vertinti sorbentų taikymo potencialą praktiniuose nuotekų valymo procesuose.

2.2. Tyrimuose naudojami filtrų užpildai

Trys medžiagos, savo sudėtyje turinčios geležies, buvo patalpintos į eksperimentinio stendo kolonėles:

1. GEH®102 yra patentuotas, komerciškai prieinamas didelio našumo adsorbentas, sukurtas ir gaminamas Vokietijos įmonės GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG. Šis produktas skirtas pirmiausia geriamojo vandens ruošimui, tačiau dėl savo išskirtinių adsorbentinių savybių taip pat plačiai naudojamas ir nuotekų valymo procesuose, ypač sunkiųjų metalų, arseno bei fosforo junginių šalinimui iš vandens aplinkos. Pagrindinė GEH®102 aktyvioji sudedamoji dalis – geležies oksido hidroksidas. Šis junginys gaminyje pasireiškia dvejomis formomis: $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganaitas) ir Fe(OH)_3 , kurios pasižymi dideliu cheminiu reaktyvumu. Medžiagos sudėtyje esantis geležies kiekis, priklausomai nuo sausų medžiagų masės, sudaro apie 600 g/kg ($\pm 10 \%$), kas užtikrina pakankamą aktyviųjų paviršiaus vietų skaičių teršalų sorbcijai. GEH®102 pateikiamas granulėmis, kurių dydis svyruoja nuo 0,2 mm iki 2,0 mm. Ši frakcija sukuria optimalų sąlyčio paviršiaus ir srauto pralaidumo balansą, kuris svarbus tiek filtruojant vandenį, tiek palaikant stabilų hidraulinį pasipriešinimą sistemose. Granulės nesuyra mechaninio poveikio metu, todėl tinka naudoti nuolatiniuose srautuose. Vienas svarbiausių šio produkto privalumų – jis nekeičiantis natūralių vandens savybių. Tai reiškia, kad pašalinus tik tikslinius teršalus (arseną, sunkiuosius metalus, fosforą), GEH®102 neįveda į

vandenį nereikalingų cheminių junginių ar nedidina ištirpusių druskų koncentracijos. Dėl to jis laikomas itin saugiu ir tinkamu naudoti tiek geriamajam vandeniui, tiek jautrioms aplinkosaugos sistemoms. Kadangi GEH®102 yra sertifikuotas ir išbandytas tarptautiniu mastu, jo panaudojimo galimybės plačios – nuo mažo masto sistemų (buitinių filtrų) iki pramoninių ar savivaldybių vandens valymo įrenginių. Jo gebėjimas surišti orto fosfatus leido pritaikyti jį ir eksperimentiniuose tretinio valymo etapuose, ypač siekiant pašalinti likutinį fosforo kiekį po biologinio valymo proceso. Apibendrinant galima teigti, kad GEH®102 yra itin efektyvi, stabilios sudėties ir patikima adsorbcinė medžiaga, kurios savybės leidžia ją naudoti įvairiuose vandens ruošimo ir nuotekų valymo kontekstuose. Aukštas efektyvumas ir universalumas daro šį produktą vienu dažniausiai pasirenkamų sprendimų fosforo ir kitų nepageidaujamų elementų šalinimui vandenyje

2. Geležies oksidų pagrindu sukurtas priedas, gaminamas bendrovės „SwissBiogas.com“ (produkto pavadinimas – SBGx), yra viena iš inovatyviausių medžiagų, taikomų tiek nuotekų valymo, tiek dumblo pūdymo procesuose. SBGx produktas iš pradžių buvo skirtas anaerobiniam dumblo pūdymui intensyvinti, tačiau dėl savo cheminės sudėties ir aktyvaus paviršiaus savybių vis dažniau taikomas ir fosforo šalinimui iš biologiniu būdu išvalytų nuotekų. Cheminė šio priedo sudėtis išsiskiria aukštu geležies oksidų kiekiu – jame vienodomis proporcijomis yra FeO (geležies(II) oksidas) ir Fe₂O₃ (geležies(III) oksidas). Šie oksidai pasižymi didele reakcine geba, ypač sąlytyje su orto fosfatais. Būtent ši savybė leidžia jiems dalyvauti kompleksiniuose adsorbcijos ir cheminio nusodinimo procesuose, kurių metu fosforas pašalinamas iš nuotekų. Be pagrindinių Fe oksidų, SBGx sudėtyje taip pat yra nedideli kiekiai kitų oksidų ir mikroelementų: CaO (< 0,5 %), Al₂O₃ (< 0,5 %), K₂O (< 0,05 %), MnO (< 1,0 %), NiO (< 0,1 %), MgO (< 0,5 %), Cr₂O₃ (< 0,2 %), CoO (< 0,05 %), Zn (< 0,1 %) ir Cu (< 0,1 %). Šios medžiagos ne tik nekeičia pagrindinių SBGx sorbcinių savybių, bet ir gali turėti papildomą efektą, stiprinant kompleksinių junginių susidarymą. Nors jų koncentracija yra maža, kai kurie mikroelementai, kaip Mn ar Zn, taip pat pasižymi gebėjimu sąveikauti su fosforo junginiais. Fizikinės savybės taip pat svarbios šio produkto taikymui: SBGx yra miltelių pavidalo, o dalelių dydis siekia 0,005–0,007 mm. Toks smulkumas užtikrina itin didelį specifinį paviršiaus plotą, dėl kurio ženkliai padidėja adsorbcijos pajėgumas. Toks paviršius leidžia medžiagai greitai reaguoti su teršalais, kas yra itin svarbu esant trumpiems kontaktiniams laikams arba mažo masto valymo įrenginiuose. Atsižvelgiant į chemines ir fizines savybes, SBGx laikytinas viena iš pažangiausių alternatyvų geležies turintiems sorbentams. Jis gali būti taikomas ne tik individualiai, bet ir maišant su inertinėmis medžiagomis, tokiomis kaip kvarcinis smėlis, siekiant užtikrinti hidraulinį stabilumą ir vienodą srauto pasiskirstymą filtravimo sistemoje. Šis derinys taip pat sumažina užsikimšimo riziką bei padidina ilgaamžiškumą praktiniame taikyme.

3. Plieno drožlės (žr. 2.2 pav.), naudotos eksperimente, buvo gautos iš UAB “Destata Profil“ (atitinkančios DIN17135, AST45 standartus). Jos yra šalutinis metalo apdirbimo procesų produktas, susidaręs tekinimo staklėse. Tokios kilmės medžiagos laikomos technologškai perdirbtomis atliekomis, kurių pakartotinis panaudojimas prisideda prie žiedinės ekonomikos tikslų ir aplinkosaugos principų įgyvendinimo. Drožlių sudėtyje yra ne daugiau nei 2 % C, o Si, Mn, Cr, Ni, Mo, S, P ir N bendras kiekis neviršija 1,8 %, todėl ši medžiaga laikoma pakankamai švari ir tinkama aplinkosauginiams tyrimams, nes joje nėra toksiškų ar pavojingų teršalų virš norminių ribų. Drožlių dalelių dydis siekė 1,5–7,5 mm, o bendra masė – 300 g. Toks dydis pasirinktas kaip tinkamas užtikrinti pakankamą kontaktą su nuotekomis, tuo pačiu neblokuojant srauto ir užtikrinant veiksmingą filtravimą. Plieno drožlės eksperimentui pasirinktos ne tik dėl jų prieinamumo, bet ir dėl jų funkcinių savybių – geležies pagrindu sukurtos medžiagos pasižymi stipriomis fosforo surišimo savybėmis, ypač kai susidaro hidroksidai, tokie kaip Fe(OH)₃ ar FeO(OH), kurie efektyviai adsorbuoja orto fosfatus. Iš visų metalinių gaminių gamybos pasaulyje dominuoja geležis, sudaranti apie 95 % visų naudojamų metalų. Ši tendencija siejama su žema geležies kaina, mechaniniu tvirtumu bei plačiu pritaikymu – nuo automobilių pramonės ir laivų statybos iki statybinių konstrukcijų. Anot Kareivos (2021), tai daro geležies produktus perspektyviais aplinkosaugos taikymui. Tačiau svarbu paminėti, kad pagrindinis plieno ir geležies naudojimo trūkumas yra jų polinkis į koroziją. Sąlyčiu su deguonimi ir drėgme geležis linkusi oksiduotis, sudarydama rūdis bei hidroksidus, kas ilgainiui gali sumažinti sorbcinį paviršiaus aktyvumą, tačiau trumpalaikėse sistemose tai tampa pranašumu dėl

aktyvaus sąveikos pradžios. Siekiant pagerinti eksperimentinę sorbciją ir sumažinti pavojų, kad plieno drožlės dėl savo formos gali užkimšti filtravimo sistemą, geležies oksidų pagrindu pagamintas priedas SBGx buvo sumaišytas su kvarciniu smėliu santykiu 2:1. Kvarcinis smėlis buvo pasirinktas kaip inertinė ir mechanškai stabili užpildo dalis, leidžianti pagerinti skysčio pratekėjimą per sorbuojantį sluoksnį. Smėlio dalelės padeda išvengti kanalizacijos reiškinių (trumpųjų srautų susidarymo), padidina srauto pasiskirstymo tolygumą ir užtikrina sąlygas vienodai sąveikai tarp sorbento ir fosforo turinčių junginių. Tokiu būdu, panaudojus pramonines plieno drožles kartu su smėliu, pavyko suformuoti aktyvų ir hidrauliškai stabilų filtravimo terpės sluoksnį. Šis sprendimas atitinka šiuolaikinius žiedinės ekonomikos principus, siekiant naudoti antrines žaliavas aplinkosauginiuose sprendimuose bei kurti efektyvias, lengvai pritaikomas mažo masto fosforo šalinimo sistemas.



2.2 pav. Plieno drožlės

Mišinys buvo paruoštas laboratorinėmis sąlygomis, kaip matyti 2.3 paveiksle. Pirmiausia SBGx milteliai buvo suberti į švarų indą, vėliau į juos buvo palaipsniui įmaišytas kvarcinis smėlis, naudojant mechaninį maišymą, kad būtų užtikrintas tolygus komponentų pasiskirstymas. Paruoštas mišinys pasižymėjo vientisa struktūra, kuri leido jį panaudoti kaip eksperimentinės kolonėlės užpildą. Dėl to buvo galima palaikyti stabilų filtravimo greitį bei užtikrinti sąlytį tarp sorbento dalelių ir nuotekų srauto. Tokio mišinio paruošimas yra svarbus etapas tiriant sorbcinių medžiagų efektyvumą, nes netinkamai suformuotas užpildas gali sukelti filtracijos problemas arba sukelti per didelį hidraulinį pasipriešinimą. Be to, mišinio sudėties koregavimas pagal sorbento savybes yra reikšmingas žingsnis, leidžiantis pritaikyti laboratorinius rezultatus praktiniams inžineriniams sprendimams, ypač mažo debito ar decentralizuotose nuotekų valymo sistemose.



2.3 pav. SBGx sorbentas ir užpildo antrajai kolonėlei paruošimas

2.3. Eksperimento eiga

Iš veikiančio individualaus nuotekų valymo įrenginio (įrenginys Vilniaus rajone, sumontuotas šalia gyvenamojo namo, skirtas 6 vartotojams) 4 kartus buvo atvežta po 25–30 litrų nuotekų. Šios gautos nuotekos jau buvo išvalytos naudojant veiklųjį dumblą (atliktas pagrindinis, biologinis valymas). Buvo išmatuota atsivežtų nuotekų temperatūra, pH, skendinčiųjų medžiagų koncentracija ir $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija. Biologiniu būdu išvalytų nuotekų kokybės rodikliai kiekvieną dieną skiriasi, todėl, atsižvelgiant į $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentraciją nuotekose, filtravimo eksperimentai buvo suskirstyti taip:

1. Pirmas tyrimas (pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija C_1);
2. Antras tyrimas (pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija C_2);
3. Trečias tyrimas (pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija C_3);
4. Ketvirtas tyrimas (pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija C_4).

Nuotekų temperatūra įvertinta matuokliu *SevenGo pro SG6* (Mettler Toledo, Šveicarija). pH nustatytas potenciometriškai (LST EN ISO 10523:2012), matuojant WTW gamybos pH – metru pH – 330i, matavimų kokybės kontrolei naudoti *Hamilton* (Šveicarija) sertifikuoti etaloniniai buferiniai tirpalai pH $7,00 \pm 0,01$ ir pH $9,21 \pm 0,02$. Skendinčiųjų medžiagų koncentracija įvertinta gravimetriniu metodu, nuotekas košiant pro stiklo pluošto koštuvą (LAND 46–2007), sverta KERN (Vokietija) ABJ 220–4M tipo elektroninėmis laboratorinėmis svarstyklėmis. Skendinčiųjų medžiagų koncentracija apskaičiuota pagal 1 formulę:

$$C = \frac{1000 \times (m_2 - m_1)}{v_b} \quad (2.1)$$

Čia:

- C – skendinčiųjų medžiagų koncentracija, mg/l;
- m_2 – koštuvo masė po filtravimo, mg;
- m_1 – koštuvo masė prieš filtravimą, mg;
- V_b – bendras mėginio tūris, ml.

Visas eksperimentas buvo pradėtas į tris vertikalias filtravimo kolonėles supilant biologiniu būdu išvalytas nuotekas. Kiekvienoje kolonėlėje užpildas buvo sudarytas iš tiriamųjų sorbentų, kurių gebėjimas šalinti fosforo junginius buvo vertinamas vienodomis eksploatacinėmis sąlygomis. Filtravimas vyko gravitaciniu būdu, iš viršaus į apačią, siekiant imituoti realias mažo masto valymo įrenginių darbo sąlygas. Kad būtų užtikrintas pastovus kontaktas tarp nuotekų ir sorbuojančiojo sluoksnio, kolonėlėse buvo palaikomas 25 cm aukščio valomų nuotekų sluoksnį virš sorbento. Tai leido išvengti užpildo išsausėjimo ir palaikyti vienodas prisotinimo sąlygas. Eksperimento metu nuotekų filtravimo debitas kiekvienoje kolonėlėje buvo nustatomas tūriniu metodu – fiksuojant per laiko vienetą pratekėjusį skysčio tūrį. Visi trys filtravimo įrenginiai buvo vienodi – cilindrinės formos, su vienu vidiniu skersmeniu, kuris siekė 0,045 m. Atsižvelgiant į skersmenį, buvo apskaičiuotas kolonėlės skerspjūvio plotas, naudojant apskritimo ploto formulę: $A = \pi \times (d/2)^2$, kur d – kolonėlės skersmuo. Gautas plotas – apie 0,0016 m². Filtravimo greitis (v) buvo nustatytas pasitelkus 6 formulę. Įstačius reikšmes į formulę: $v = 0,00118$. Ši reikšmė parodė, kad kolonėlėse buvo užtikrintas vienodas filtravimo greitis, kuris buvo pakankamas ilgam kontaktui su sorbentu, tačiau ne per didelis, kad sukeltų užpildo išplovimą arba neefektyvų fosforo sorbcijos procesą. Svarbu pabrėžti, kad eksperimentui buvo sudarytos sąlygos, artimos realioms mažo masto valymo sistemoms. Nuotekų sklaida ir srauto stabilumas buvo kontroliuojami taip, kad filtravimas vyktų be slėgio šuolių, oro kišenių susidarymo ar nepageidaujamos srauto šuntavimo rizikos. Tai leido gauti reprezentatyvius rezultatus, pagrįstus vienodomis sąlygomis veikiančiose kolonėlėse. Gauti duomenys bus naudojami vertinant kiekvieno sorbento PO₄–P šalinimo efektyvumą bei dinamiką laiko atžvilgiu.

$$v = \frac{Q}{A}, m/h \quad (2.2)$$

Čia:

v – filtravimo greitis, m/h;

Q – filtravimo debitas, m³/h;

A – kolonėlės užpildo paviršiaus plotas, m².

Pagal ventilio, kuris buvo filtravimo kolonėlės apačioje, galima buvo reguliuoti filtravimo greitį. Viso eksperimento metu buvo palaikomas toks pat 0,74 m/h greitis. Filtrato mėginiai buvo imami kas valandą pirmomis dienomis, o tęsiant eksperimentą, mėginiai buvo imami pilnai pratekėjus pro visą stiklo kolonėlę. Paimtuose mėginiuose buvo matuojama tirpaus fosforo (PO₄–P) koncentracija. Atlikti matavimus buvo pasitelkta MERCK Spectroquant testas. Testų ribos: 0,50–30,0 mg/l PO₄–P. Matavimai buvo kartojami po 3 kartus.

Atlikus filtravimo darbus, buvo pradėtas kolonėlių regeneracijos eksperimentas, kurio metu buvo siekiama įvertinti sorbentų gebėjimą išlaikyti fosforo šalinimo efektyvumą po pirminio užteršto vandens srauto pratekėjimo. Tai itin svarbus žingsnis nustatant, ar pasirinktų sorbentų eksploatacija galėtų būti ilgalaikė ir ar įmanoma jų regeneracija praktinėmis sąlygomis. Nuotekų temperatūra, kaip vienas iš reikšmingų aplinkos parametrų, buvo įvertinta naudojant prietaisą *SevenGo pro SG6* (Mettler Toledo, Šveicarija). Temperatūros matavimai buvo atliekami kiekvieno bandymo pradžioje ir pabaigoje, siekiant užtikrinti vienodas sąlygas visose kolonėlėse. Šis prietaisas pasižymi aukštu tikslumu, o jo duomenys svarbūs vertinant cheminės sorbcijos procesus, kurie gali būti temperatūros jautrūs. Vandenilio jonų koncentracija (pH) buvo nustatyta potenciometrinio metodu, vadovaujantis LST EN ISO 10523:2012 standartu. Matavimai buvo atlikti naudojant *WTW* gamybos pH – metrą *pH – 330i*, kuris yra specialiai pritaikytas laboratorinėms analizėms aplinkosaugos srityje. Siekiant užtikrinti matavimo tikslumą, buvo taikoma kokybės kontrolė naudojant *Hamilton* (Šveicarija) sertifikuotus buferinius tirpalus: pH 7,00 ± 0,01 ir pH 9,21 ± 0,02. Tai leido kalibruoti elektrodą prieš kiekvieną matavimų sesiją bei įvertinti elektrodų stabilumą bandymų eigoje. Fosfatų fosforo (PO₄–P) koncentracijos analizės buvo atliekamos pasitelkiant *MERCK Spectroquant®* kolorimetrinius testus, kurių taikymo ribos siekia nuo 0,50 iki 30,0 mg/l PO₄–P. Šis metodas pasirinktas dėl jo patikimumo, greitumo ir pakankamo tikslumo tyrimams, kurių metu analizuojami mažo tūrio ir skirtingo užterštumo mėginiai. Kiekvienam bandymui buvo naudojami tik švarūs, sausai nuplauti stikliniai mėgintuvėliai, į kuriuos pipete buvo

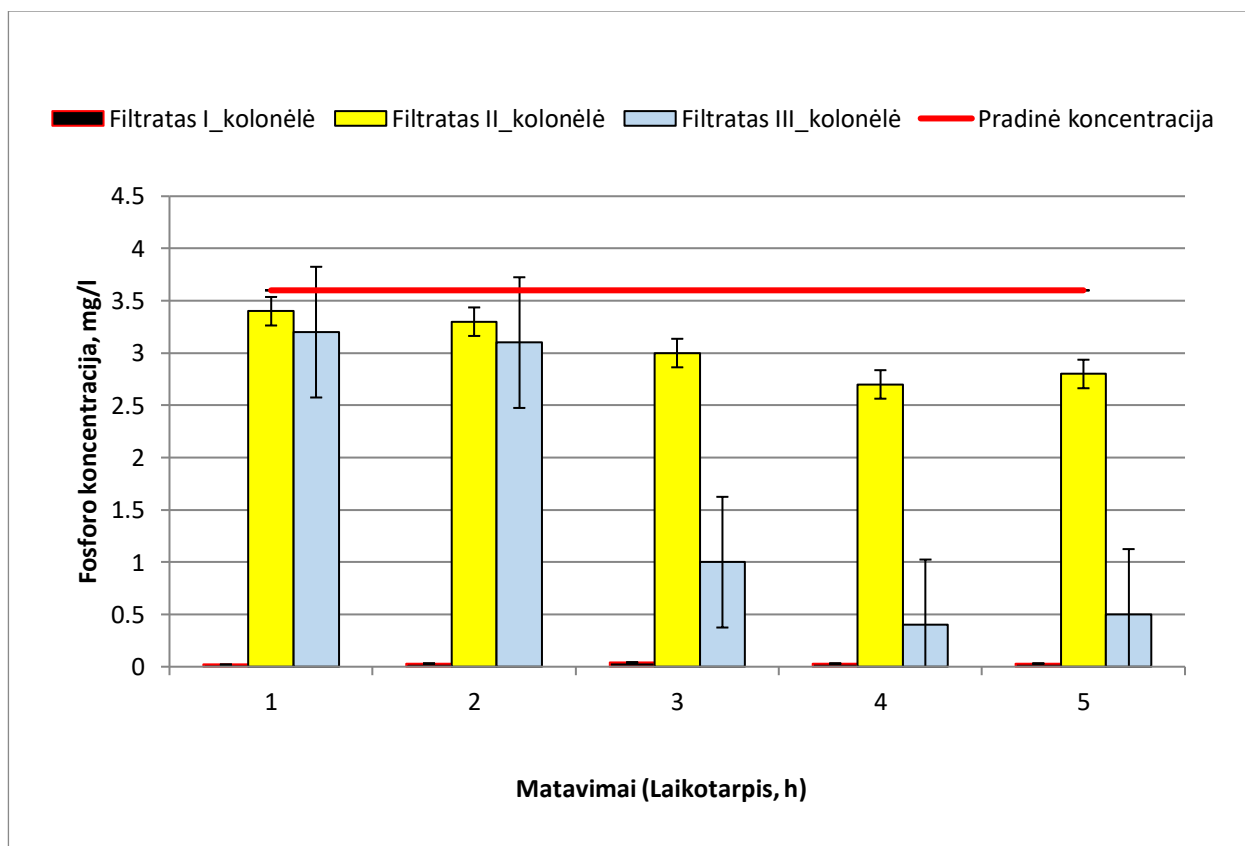
įlašinta po 5 ml tiriamojo filtrato mėginio ir 1,2 ml reagento PO₄-1. Reagentas sukelia spalvinę reakciją su fosfatais, kurios intensyvumas yra proporcingas fosforo kiekiui tirpale. Po reagentų įlašinimo, mėgintuvėliai buvo uždengiami specialiais kamšteliais ir kruopščiai suplakti, kad reagentas tolygiai pasiskirstytų ir vyktų reakcija. Po reikiamos reakcijos trukmės mėginiai buvo perpilti į 10 mm skersmens kiuvetes (*Hellma*), skirtas spektrofotometriniam matavimui. Matavimai buvo atliekami esant būdingam PO₄-P analizėms bangos ilgiui – 410 nm, naudojant *Genesys 10 UV-Vis* spektrofotometrą (Thermo Fisher Scientific, JAV). Kiekvienam mėginių matavimui buvo paruoštas ir kontrolinis mėginys – jo sudėtyje vietoje analizuojamo filtrato buvo naudotas distiliuotas vanduo, siekiant nustatyti foninę sugertį ir kalibruoti rezultatą. Galutinė PO₄-P koncentracija buvo apskaičiuota, padauginus spektrofotometru išmatuotą optinį tankį (absorbciją) iš naudotų testų gamintojo pateikto konversijos faktoriaus, kuris PO₄-P nustatymui yra 18,0. Šis skaičiavimas leido gauti tikslias fosforo koncentracijas kiekviename mėginyje ir įvertinti sorbentų efektyvumo pokyčius po regeneracijos.

3. TYRIMŲ REZULTATŲ ANALIZĖ

Kiekvieną kartą iš individualaus, mažo debito, nuotekų valymo įrenginio atsivežtų, biologiniu būdu išvalytų, nuotekų skendinčiųjų medžiagų koncentracija buvo labai nedidelė (< 2 mg/l), todėl priimta, kad skendinčiosios medžiagos neužkimš filtrų ir nesusidarys dideli slėgio nuostoliai. Gautų nuotekų fiksuotas pH buvo 7,38–7,8 ribose, o temperatūra: 13,4°C–15,1°C ribose. Prieš atliekant filtravimo kolonėlėse tyrimus, atsivežtos nuotekos buvo paliekamos laboratorijoje sušilti iki kambario (18–20 °C) temperatūros. Pirmąjį tyrimų dieną išmatavus pradinę $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentraciją nuotekose, gauta, kad ji yra $3,6 \pm 0,4$ mg/l (C_1). Kitus kartus pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija buvo tokia: $C_2 = 9,5 \pm 0,6$ mg/l; $C_3 = 5,7 \pm 0,5$ mg/l; C_4 (padidinta) = 47 ± 2 mg/l.

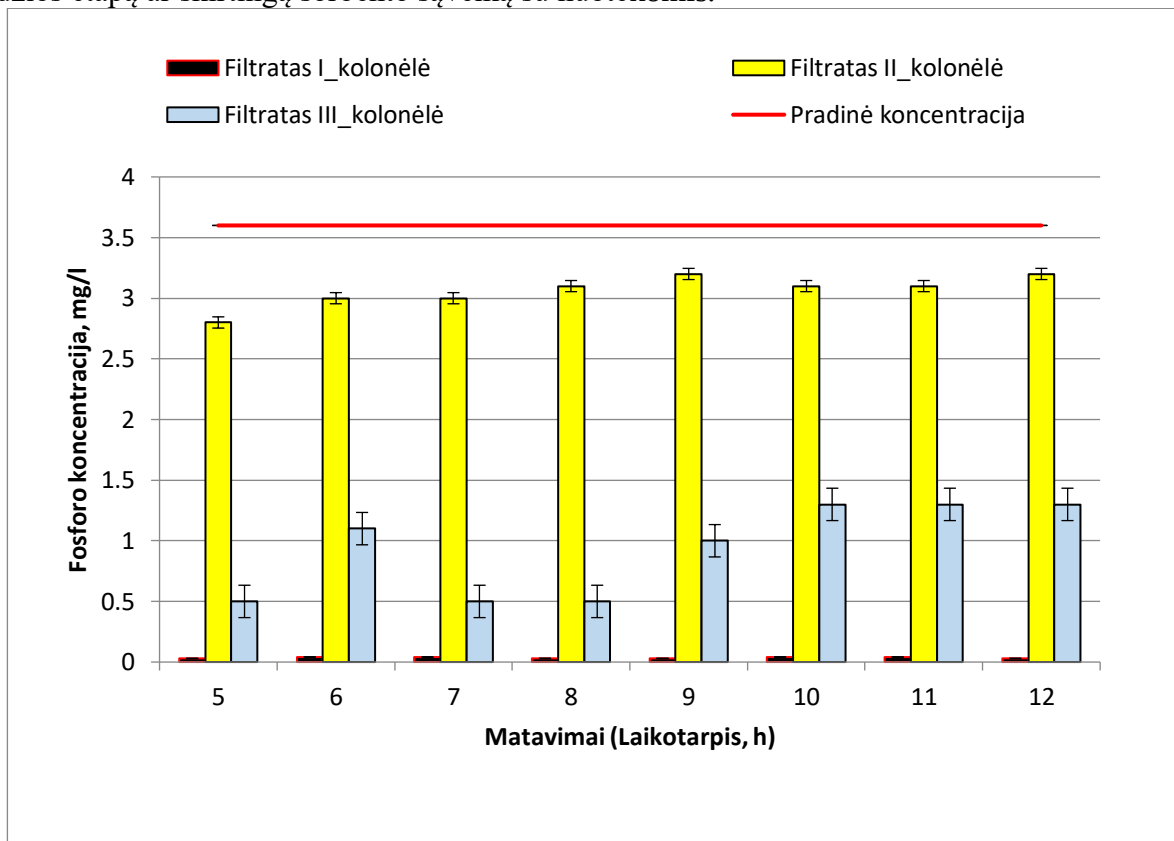
Pirmas filtravimo eksperimentas truko 21 valandą. $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos mažinimo nuotekose, jas filtruojant per kolonėlių užpildus, rezultatai pateikti 3.1–3.4 ir 3.5 paveiksluose.

Iš 3.1 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad eksperimento pradžioje mažiausia ($< 0,1$ mg/l) $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija buvo filtrate iš pirmosios kolonėlės, kuri buvo užpildyta komerciniu sorbentu GEH®102. Per pirmas dvi filtravimo valandas kiti du sorbentai (SBGx ir plieno drožlės) patalpinti atitinkamai į II ir III kolonėles, neveikė efektyviai, filtrate iš II kolonėlės likdavo 3,4–3,5 mg/l, o iš III kolonėlės – 3,3–3,2 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija. Tirpus fosforo šalinimo iš nuotekų efektyvumas antrąją filtravimo valandą buvo toks: 98,6 % (I kolonėlė), 3,1 % (II kolonėlė) ir 12,8 % (III kolonėlė). Iš 3.5 paveikslo matyti, kad, tęsiantis eksperimentui, per 20 filtravimo valandų I kolonėlės efektyvumas šalinti $\text{PO}_4\text{-P}$ iš nuotekų sumažėjo nuo 98 iki 61%. Daroma išvada, kad efektyviai veikiančio sorbento geba mažėja. Per visą eksperimento laikotarpį filtrate iš I kolonėlės tik 3 kartus išmatuota 1,1–1,4 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija, kitais atvejais ji buvo mažesnė, nei 1 mg/l. Tokia koncentracija neviršija griežčiausių DLK normų, apibrėžtų LR Nuotekų tvarkymo reglamente. Daroma išvada, kad sorbentas GEH®102 tinkamas fosforui šalinti iš buitinių nuotekų, jei nuotekos jau yra po biologinio valymo ir skendinčiųjų medžiagų koncentracija jose yra maža (< 2 mg/l).



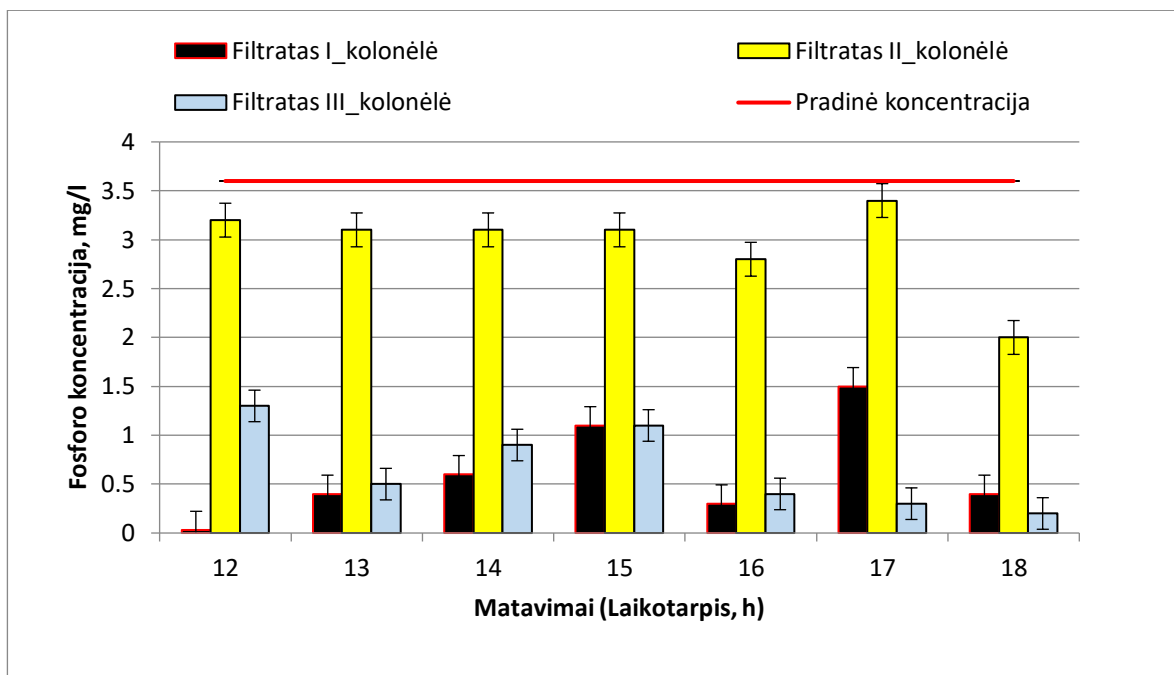
3.1 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 1–5 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)

Remiantis pateiktu grafiku, per pirmus penkis matavimus stebimas stabilus I kolonėlės filtrato $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos mažėjimas, kuris rodo aukštą sorbcinį efektyvumą (koncentracija artima nuliui). Tuo tarpu II kolonėlės filtrato koncentracija palaipsniui mažėja, o III kolonėlėje matomas reikšmingesnis fosforo kiekio sumažėjimas tik nuo trečiojo matavimo, kas gali rodyti lėtesnį sorbcijos pradžios etapą ar skirtingą sorbento sąveiką su nuotekomis.



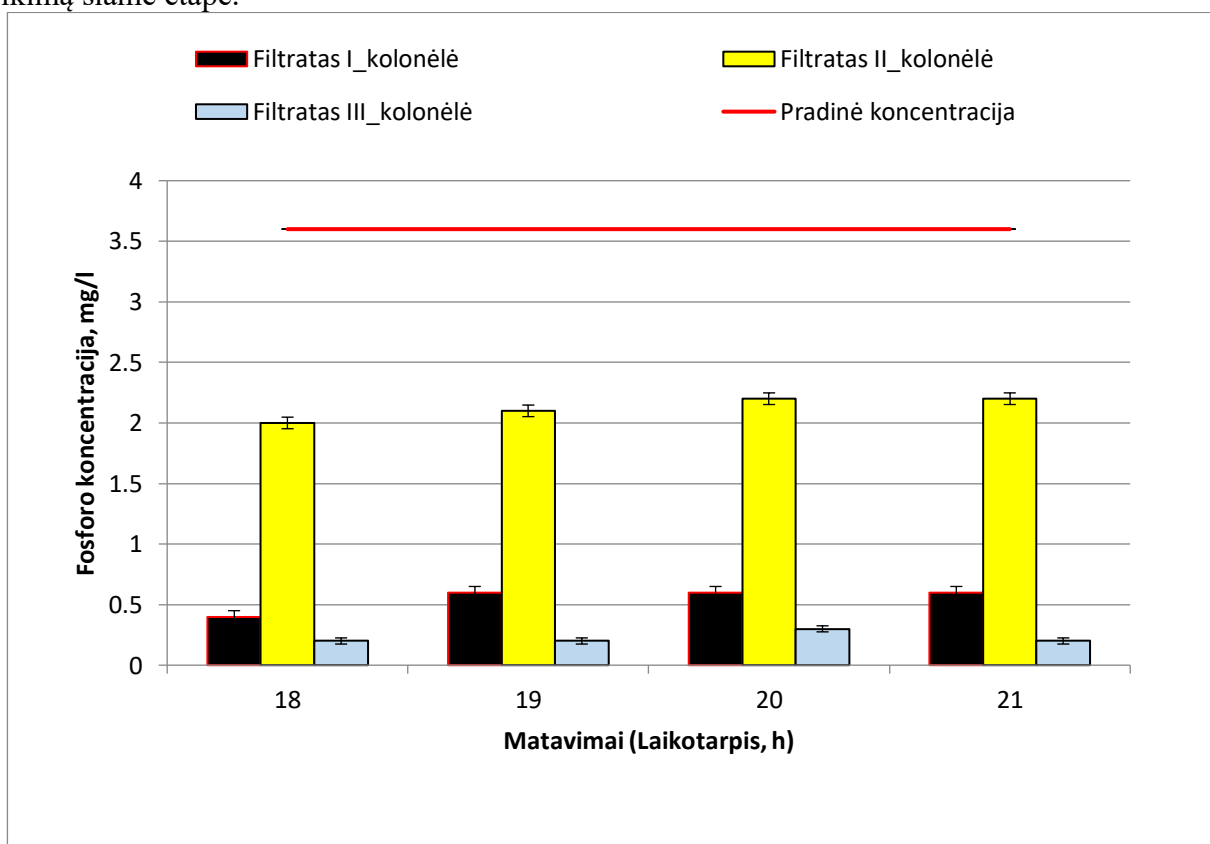
3.2 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 5–12 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)

Grafikas rodo, kad nuo 5 iki 12 matavimo I kolonėlė išlaiko beveik visišką $\text{PO}_4\text{-P}$ pašalinimą, o tai patvirtina jos aukštą sorbcinį pajėgumą. II kolonėlėje fosforo koncentracija išlieka pastovi (~3 mg/l), rodydama ribotą sorbcijos efektyvumą, o III kolonėlėje nuo 6 matavimo matomas koncentracijos didėjimas, kas rodo sorbento prisotinimą ar mažėjančią efektyvumą šiame etape.



3.3 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 12–18 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)

Nuo 12 iki 18 matavimo intervalų I kolonėlėje pastebimas ryškus $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos padidėjimas filtrate, rodantis sorbento prisotinimą ir mažėjantį sorbcijos efektyvumą. Tuo tarpu II kolonėlėje fosforo koncentracija mažėja tik paskutiniuose matavimuose, o III kolonėlė, nepaisant nedidelių svyravimų, išlaiko gana stabilią ir mažą koncentraciją, kas rodo galimą stabilų sorbento veikimą šiame etape.



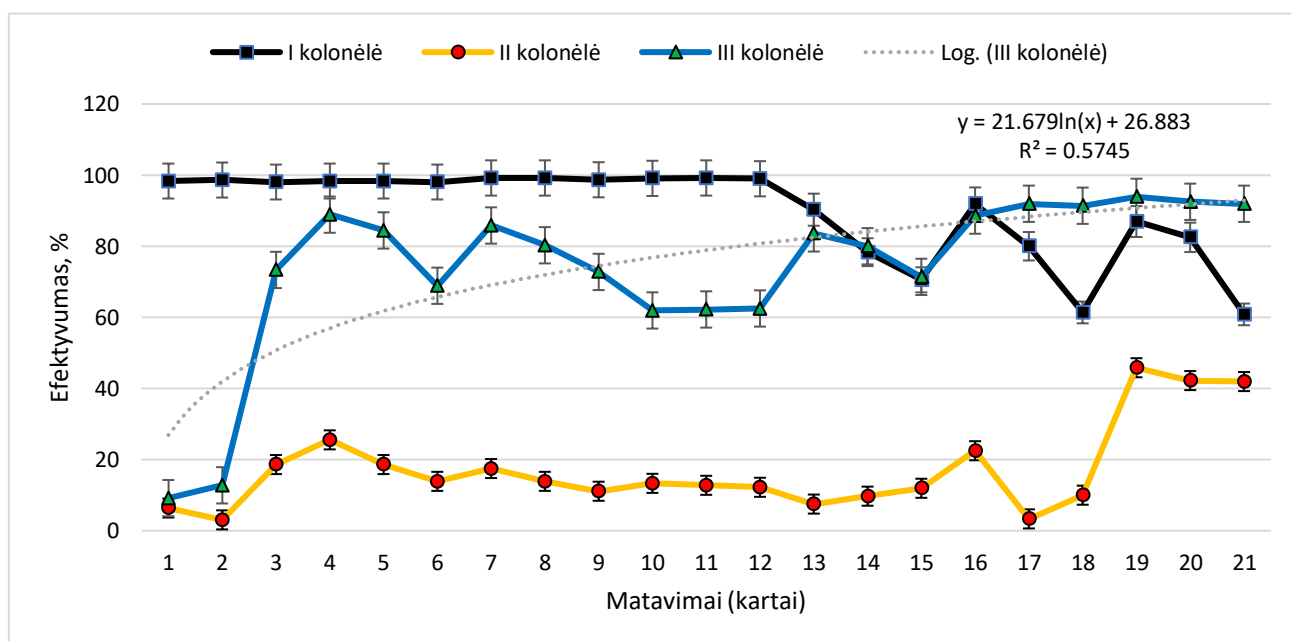
3.4 pav. Pirmojo tyrimo rezultatai 18–21 matavimo valandą ($C_1 = 3,6 \pm 0,4$ mg/l)

Nuo paskutinių matavimo laikotarpių visose trijose kolonėlėse fosforo koncentracijos lygis išlieka stabilus. I kolonėlėje $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija svyruoja apie 0,5–0,6 mg/l, II kolonėlėje išlieka

aukštesnė – apie 2,0–2,2 mg/l, o III kolonėlėje – žemiausia, apie 0,2–0,3 mg/l. Tai rodo, kad III kolonėlė išlaikė didžiausią sorbcinį efektyvumą, o I kolonėlė jau pasiekė artimą pusiausvyros būsenai filtravimo etapą.

Antrosios kolonėlės (užpildytos SBGx sorbentu) efektyvumas šalinti tirpų fosforą eksperimento metu kito reikšmingai – nuo vos 3 % iki 41 % (žr. 3.5 pav.). Šis gana platus efektyvumo svyravimas rodo, kad sorbento fosforo šalinimo geba nėra stabili ir gali priklausyti nuo įvairių veiksnių – tiek cheminės sorbento sudėties, tiek aplinkos sąlygų. Įdomu tai, kad eksperimentui einant į pabaigą, paskutinėmis trimis valandomis kolonėlėje užfiksuotas stabiliai aukštesnis nei 40 % $\text{PO}_4\text{--P}$ šalinimo efektyvumas. Tai leidžia kelti hipotezę, jog per laiką sorbentas aktyvavosi ir pradėjo efektyviau sąveikauti su fosforu. Vienas iš galimų šio reiškinio paaiškinimų – geležies valentingumo pokyčiai sorbento sudėtyje. Nors gauto SBGx sorbento sudėtyje cheminė analizė rodė apytiksliai vienodą FeO ir Fe_2O_3 kiekį, nuotekoms tekant per sorbento sluoksnį galėjo vykti oksidacijos procesai.

Esant nuolatiniam kontaktui su deguonies turinčiu vandeniu, divalentė geležis (Fe^{2+}) gali oksiduotis į trivalentę (Fe^{3+}), o tai keičia sorbento paviršiaus savybes ir gali sustiprinti fosfatų junginių adsorbciją. Būtent toks oksidacinis procesas galėjo aktyvuoti papildomas reakcines vietas, dėl kurių fosforo šalinimas tapo efektyvesnis. Svarbu pažymėti, kad šis aktyvacijos procesas gali būti susijęs ne tik su cheminėmis reakcijomis, bet ir su mikrobiologiniais veiksniais. Kaip teigia Su ir kt. (2019), įvairios bakterijos, aptinkamos vandeninėje terpėje, veikia redukcines reakcijas ir gali skatinti geležies valentingumo pokyčius. Tai reiškia, kad sorbento sluoksnyje galėjo susidaryti palanki terpė bakterijų veiklai, kurios vykdė biologinę oksidaciją, padidindamos Fe^{3+} jonų kiekį – šie jungiasi su fosfatais ir sudaro netirpias formas, kurios pašalinamos iš vandens. Remiantis 3.5 paveikslu duomenimis, galima pastebėti, kad nors antrosios kolonėlės veikimas buvo žemiausias lyginant su kitomis kolonėlėmis (I ir III), jos efektyvumo didėjimo tendencija vėlesniuose matavimuose (16–21 kartai) yra aiški. Tai rodo, kad esant pakankamai ilgai kontakto trukmei ir tinkamoms aplinkos sąlygoms, net ir iš pradžių neveiksmingas sorbentas gali įgyti efektyvių savybių.



3.5 pav. $\text{PO}_4\text{--P}$ šalinimo trijose kolonėlėse efektyvumas (%) pirmojo tyrimo metu

Trečiosios kolonėlės efektyvumas šalinti tirpų fosforą svyravo ribose nuo 9 iki 94 % (žr. 3.5 pav.). Pažymėtina, kad iš pradžių plieno drožlių užpildas nebuvo efektyvus šalinti $\text{PO}_4\text{--P}$ iš nuotekų, o eksperimento pabaigoje III kolonėlės efektyvumas buvo pats didžiausias. Efektyvumas kito pagal logaritminę funkciją, kurios determinacijos koeficientas $R^2 = 0.5745$. Daroma prielaida, kad nuotekomis apsemtame plieno drožlių sluoksnyje vyko fizikiniai ir biologiniai procesai, kurių metu

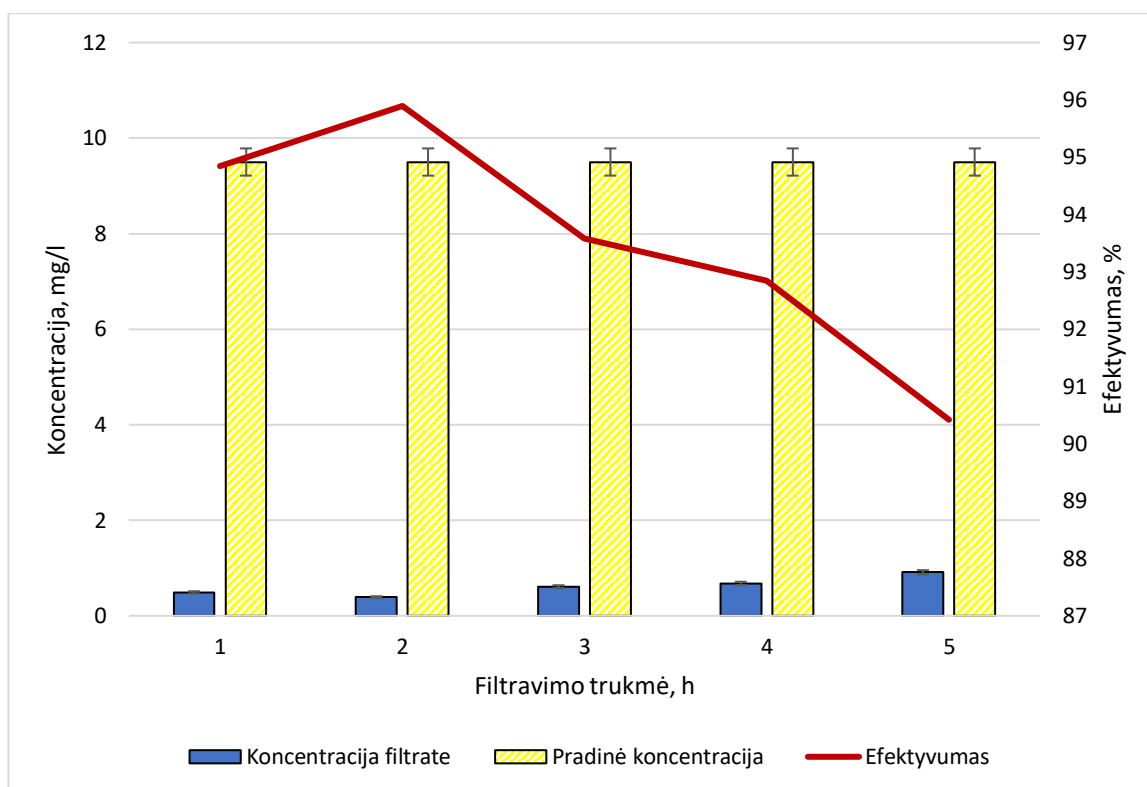
geležis oksidavosi ir perėjo į trivalentę formą. Eksperimento rezultatai patvirtina jau anksčiau pastebėtą (Jakubėnas ir kt., 2014) aplinkybę, kad plieno drožlių užpildui reikalingas paleidimo – derinimo laikotarpis, kol užpildas pradeda efektyviai (efektyvumas > 90 %) veikti. Šio darbo skirtumas, kad filtravimo kolonėlėje plieno drožlių užpildas buvo apsemtas, o filtruotos realios nuotekos po biologinio valymo, kai tuo tarpu autorių Jakubėno ir kt. (2014) tyrime laistomuoju filtru buvo valomos dirbtinės nuotekos. Ankstesnių tyrimų metu neapsemti filtrai dirbo 24 valandas per parą, į kiekvieną filtrą buvo tiekama 4,32 l/d dirbtinių nuotekų, plieno drožlių sluoksnis buvo 0,9 m ir pasiektas 99 % PO₄–P šalinimo efektyvumas.

Pastebėta, kad, filtravimą vykdant po 5 valandas, su pertraukomis, po pertraukų II ir III kolonėlių efektyvumas padidėdavo. Tai galima paaiškinti geresne PO₄–P adsorbcija į gilesnius sorbentų sluoksnius, kai filtravimas nevyksta. PO₄–P šalinimo iš skystosios terpės mechanizmas nėra pilnai išaiškintas. Manoma, kad vyksta heterogeninės reakcijos. Pasiekusios kietą geležies paviršių, fosforo junginių molekulės jungiasi su paviršiumi reaktyviose (cheminė reakcija) ir nereaktyviose (sorbcijos sąveika) vietose. Filtruojant realias nuotekas, kurios jau yra po biologinio valymo, sorbcijos procesai veikiami bakterinių fermentų. Autoriai Venkiteshwaran’as ir kt. (2018) pastebėjo, kad, panaudojus selektyvias, bakterijų fosfatą surišančio baltymo adsorbcijos savybes, atsiranda galimybė sukurti naujovišką valymo sistemą, kuri gali veiksmingai pašalinti tirpų fosforą iki itin žemo lygio (< 100 µg/L). Geležies turintys sorbentai gali būti panaudoti tretinio nuotekų valymo grandyje, kuriant filtravimo sistemas (Mažeikienė ir kt. 2021). Plieno drožlių efektyvumas sulaikyti PO₄–P šio tyrimo pabaigoje susilygino ir viršijo didelio našumo sorbento GEH®102 efektyvumą. Pažymėtina, kad apsemtas plieno drožlių užpildas nesurūdijo, jo tūris nepadidėjo. Rekomenduojama šiuos preliminarinius tyrimus išplėsti, ypač atkreipiant dėmesį į plieno apdirbimo atliekos – plieno drožlių – antrinį panaudojimą nuotekoms valyti nuo PO₄–P.

Įvertinus pirmojo tyrimo rezultatus, tolimesniems eksperimentams buvo pasirinkta tik trečioji kolonėlė, užpildyta plieno drožlėmis. Pirmosios kolonėlės buvo atsisakyta todėl, kad komercinis produktas, GEH®102, nors ir yra didelio našumo adsorbentas, yra brangi medžiaga, kurios geba sulaikyti fosforą greitai senka. Perfiltravus per ją 24,8 litrų nuotekų, fosforo sulaikymo efektyvumas sumažėjo nuo 99 iki 60 %. Padaryta išvada, kad komercinę medžiagą GEH®102 naudoti papildomam nuotekų valymui ekonomiškai nenaudinga. Tolimesnių antrosios kolonėlės užpildo tyrimų atsisakyta todėl, kad po 21 valandos trukmės filtravimo jos efektyvumas sulaikyti fosforą buvo vis dar nedidelis (apie 40 %). Keliamo hipotezė, kad antrojoje kolonėlėje esantis užpildas nebuvo efektyvus, nes buvo paimtas per mažas komercinio produkto (geležies oksido priedo, “SwissBiogas.com SBGx”) kiekis. Du trečdalius 110 ml tūrio antrosios kolonėlės užpildo sudarė smėlis, kuris pats fosforo neadsorbavo. Padidinus geležies oksido kiekį, užpildas kimštųsi dėl medžiagos dalelių smulkumo (dalelių dydis 0,005–0,007 mm).

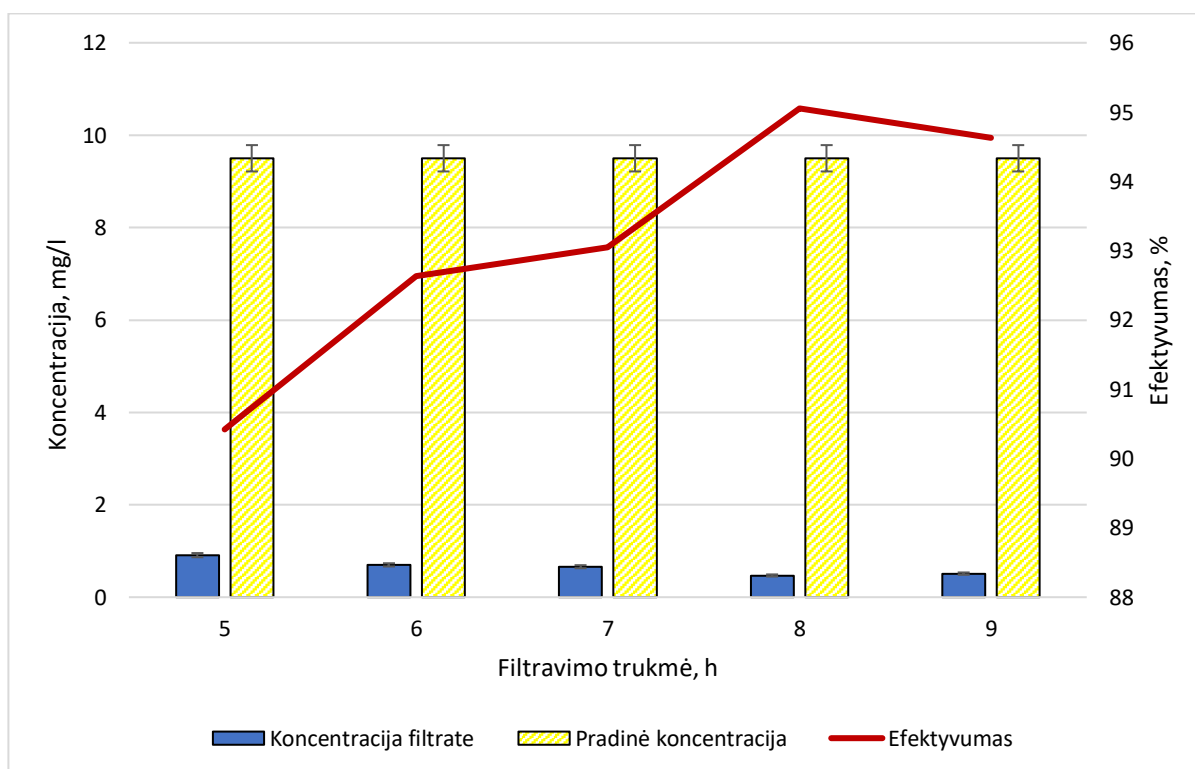
Toliau per trečiąją kolonėlę filtruotos nuotekos, kuriose išmatuota pradinė PO₄–P koncentracija buvo 9,5 mg/l (antras tyrimas). Filtruota 2 dienas po 4–5 valandas. Šiame tyrime filtravimas vyko per 0,07 m aukščio užpildo sluoksnį, į kolonėlės buvo tiekama 1,18 l/h realių, biologiškai valytų nuotekų ir pasiektas 91–95 % efektyvumas (žr. 3.6 pav.). Pradiniame tyrimų etape fosforo sulaikymo kolonėlėje efektyvumas gali siekti 95%. Fosforo sulaikymo efektyvumas priklauso nuo pradinės PO₄–P koncentracijos nuotekose. Šio tyrimo sąlygomis, vidutinei pradinei PO₄–P koncentracijai padidėjus nuo 3,6 iki 9,5 mg/l, fosforo sulaikymo efektyvumas padidėjo nuo 94 iki 95 %.

Kitas dvi dienas filtruojamų nuotekų vidutinė pradinė PO₄–P koncentracija buvo 5,7 mg/l. Fosforo sulaikymo efektyvumas sumažėjo nuo 95 iki 83 %. Laikui bėgant, fosforo pašalinimo efektyvumas pradėjo mažėti. Kai praėjo 18 valandų, fosforo pašalinimo efektyvumas siekė maždaug 75 % (žr. 3.6–3.9 pav.).



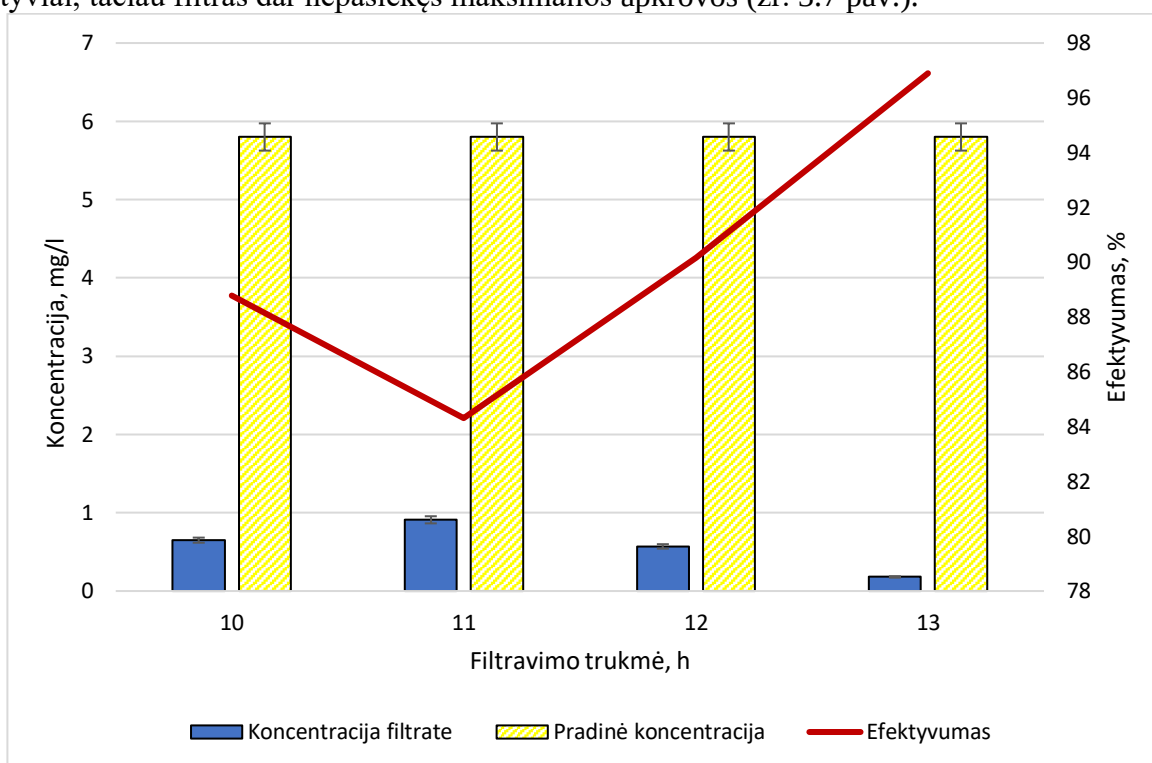
3.6 pav. Antrojo tyrimo ($C_2 = 9,5 \pm 0,6$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (1–5 filtravimo valanda)

Nors pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija viso eksperimento metu išliko pastovi (9,5 mg/l), efektyvumas palaipsniui mažėjo nuo 95,6 % iki 90,5 %, o tai rodo, kad jau pradiniame etape pradeda silpnėti sorbento geba šalinti fosforą iš nuotekų (žr. 3.6 pav.).



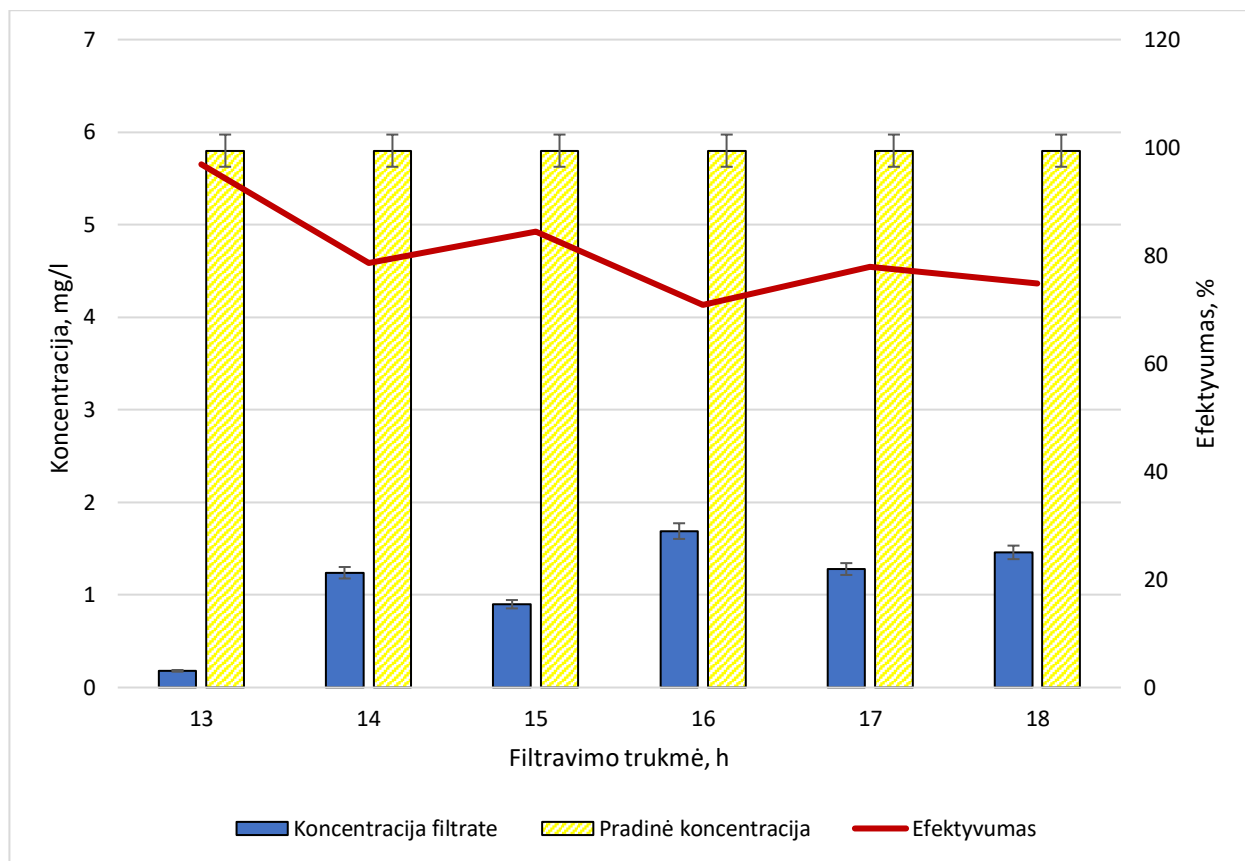
3.7 pav. Antrojo tyrimo ($C_2 = 9,5 \pm 0,6$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (5–9 filtravimo valanda)

Nors pradinė koncentracija išlieka nepakitusi (9,5 mg/l), šalinimo efektyvumas pradžioje siekia apie 90 %, vėliau didėja iki 95 %, o tai rodo, kad pradiniu laikotarpiu filtravimo procesas veikia efektyviai, tačiau filtras dar nepasiekęs maksimalios apkrovos (žr. 3.7 pav.).



3.8 pav. Trečiojo tyrimo ($C_3 = 5,7 \pm 0,5$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (10–13 filtravimo valanda)

Šiame (žr. 3.8 pav.) grafike, atspindinčiame filtravimo trukmę nuo 10 iki 13 valandos, $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija filtrate šiek tiek svyruoja, tačiau lieka žemiau nei pradinė koncentracija. Efektyvumas 11 valandą smukteli iki 83 %, tačiau vėliau greitai atsistato ir pasiekia net 97 %. Tai rodo galimą laikiną filtro našumo sumažėjimą, po kurio adsorbcinis pajėgumas vėl atsikuria.

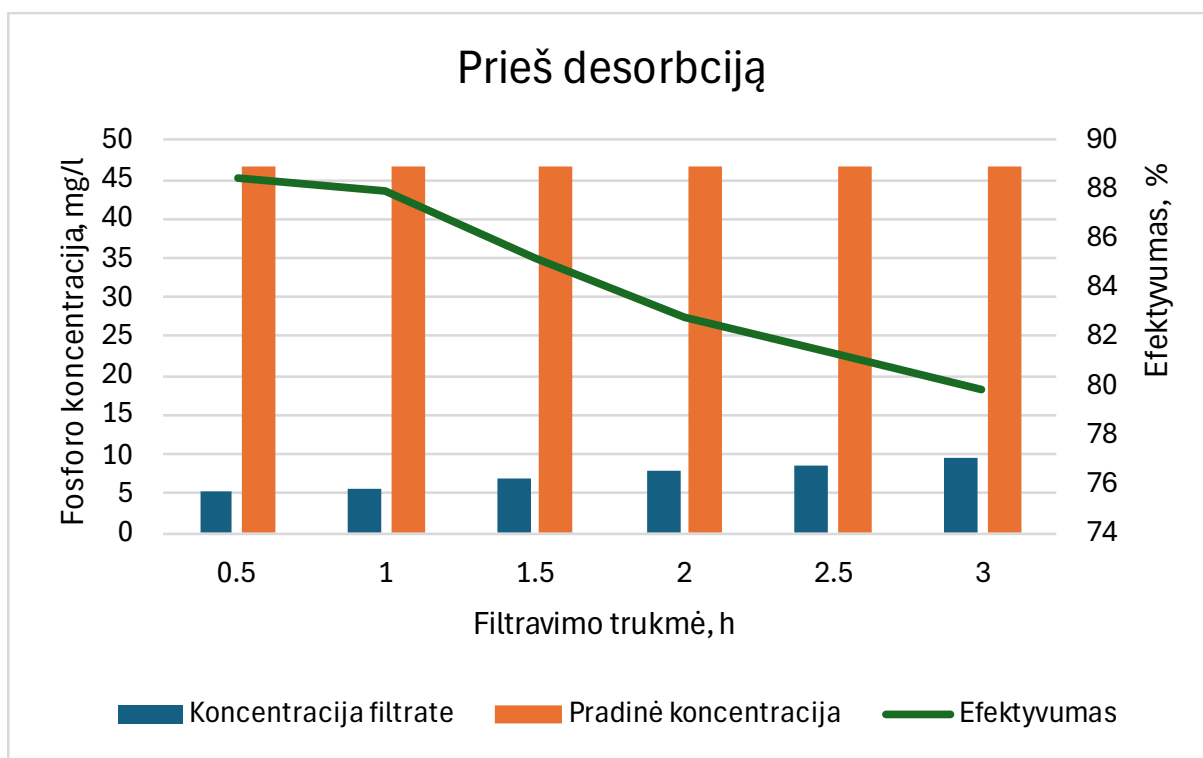


3.9 pav. Trečiojo tyrimo ($C_3 = 5,7 \pm 0,5$ mg/l;) rezultatai. Fosforo sulaikymo efektyvumas (13–18 filtravimo valanda)

Paskutiniame grafike (žr. 3.9 pav.), vaizduojančiame filtravimo trukmę nuo 13 iki 18 valandos, $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija filtrate palaipsniui didėja, o tai rodo mažėjantį filtro sorbcinį pajėgumą. Efektyvumo kreivė taip pat leidžiasi žemyn – nuo 95 % iki maždaug 75 %, patvirtindama, kad adsorbcijos procesas artėja prie prisotinimo ribos, o sorbento regeneracija arba keitimas tampa būtinas.

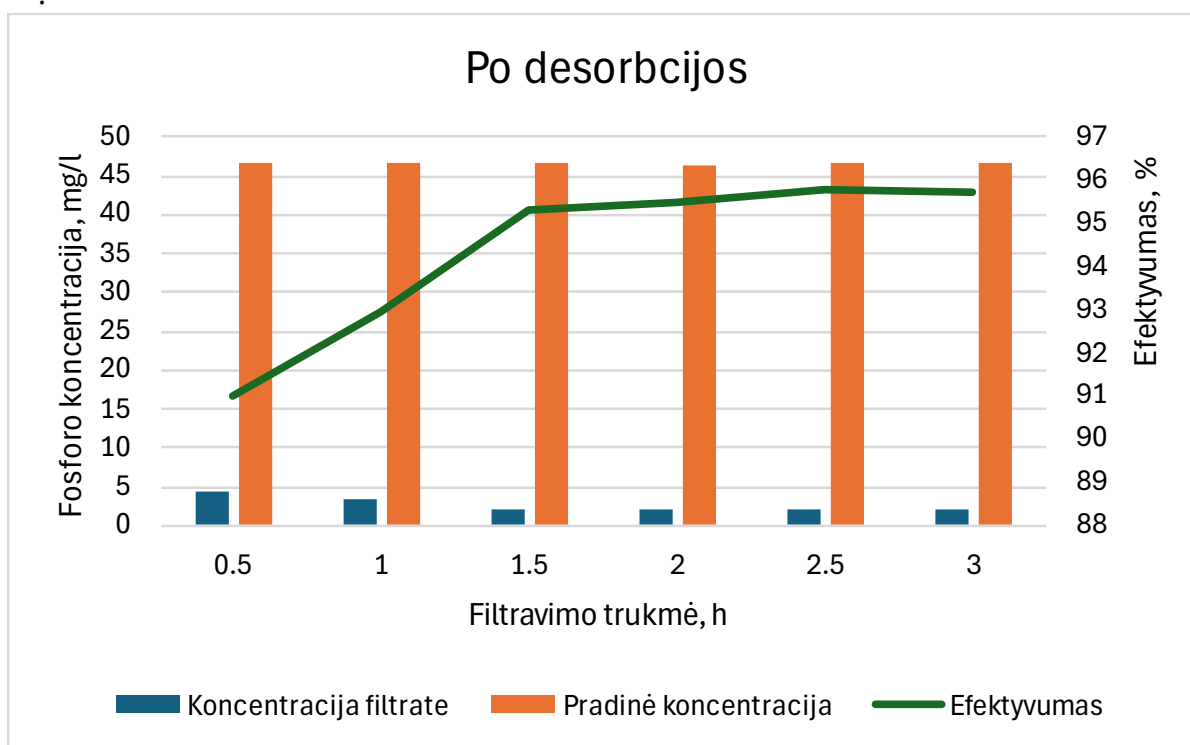
Daroma išvada iš šio tyrimo, kad plieno užpildas gana efektyviai šalina iš dirbtinių (Jakubėnas ir kt. 2014) bei realių nuotekų $\text{PO}_4\text{-P}$ tiek laistomajame, tiek tiek apsemtame filtre.

Ketvirtame tyrime $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija atsivežtose nuotekose buvo padidinta iki 47 mg/l, įmaišant į jas K_2HPO_4 druskos. Filtruojant tokias nuotekas per kolonėlę pasirinktu debitu (1,18 l/h), per 3 valandas fosforo sulaikymo kolonėlėje efektyvumas sumažėjo nuo 90 iki 79,8%, o filtrate likdavo 9,4 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija (žr. 3.10 pav.). Tuomet NaOH ir H_2SO_4 buvo naudojami fosforui (in situ) desorbuoti ir kolonėlei iš naujo suaktyvinti. Po regeneracijos per kolonėlę filtruojant nuotekas, buvo pasiektas 95,7% fosforo šalinimo efektyvumas, o $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija filtrate sumažėjo daugiau, nei 2 kartus, lyginant su rezultatais po regeneracijos (žr. 3.11 pav.).



3.10 pav. Ketvirtojo tyrimo ($C_4 = 47 \pm 2$ mg/l) rezultatai prieš kolonėlės regeneraciją

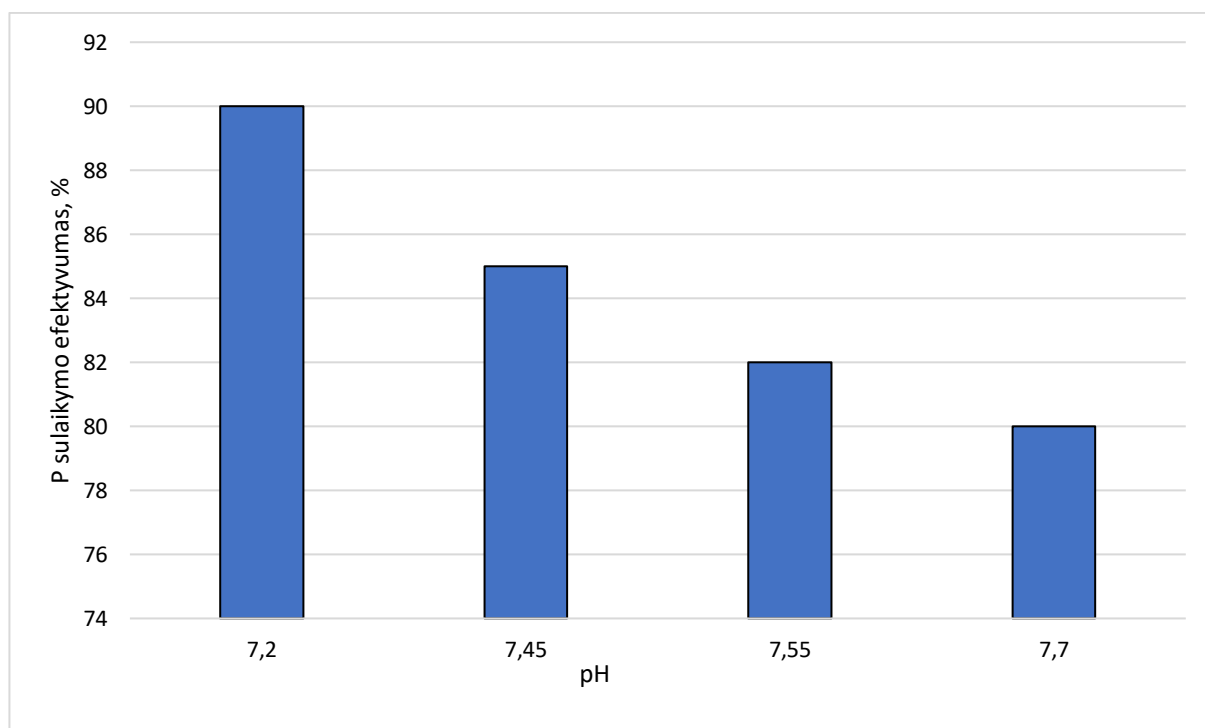
Pateiktame grafike pavaizduota fosforo šalinimo dinamika prieš kolonėlės regeneraciją. Matyti, kad didėjant filtravimo trukmei nuo 0,5 iki 3 valandų, fosforo koncentracija filtruose palaipsniui didėja nuo 5 mg/l iki 9 mg/l, o tuo tarpu efektyvumas mažėja – nuo 88 % iki 80 %. Tai rodo, kad sorbento gebėjimas pašalinti fosforą silpnėja, didėjant kontaktavimo laikui, dėl užsipildžiusio užpildo aktyviųjų vietų.



3.11 pav. Ketvirtojo tyrimo ($C_4 = 47 \pm 2$ mg/l) rezultatai po kolonėlės regeneracijos

Grafike pateikti duomenys rodo, kaip keitėsi fosforo koncentracija filtruose ir šalinimo efektyvumas po kolonėlės regeneracijos. Pastebima, kad filtrato fosforo koncentracija žymiai sumažėjo iki 2–4 mg/l, o efektyvumas padidėjo – nuo 91 % iki 96 %. Tai patvirtina, kad po regeneracijos kolonėlės sorbcinis pajėgumas buvo atkurtas, o fosforo šalinimo geba – ženkliai padidinta. Regeneracijos poveikis leidžia efektyviau panaudoti užpildą ir pailginti jo eksploataavimo laiką.

Tyrimas parodė, kad fosforo sulaikymo iš nuotekų efektyvumas priklauso nuo pradinės $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos: pradinei koncentracijai didėjant, didėja ir efektyvumas. Eksperimentai vyko vienas po kito, tuo pačiu filtravimo greičiu. Kaip matyti iš 3.1–3.9 paveikslų, fosforo pašalinimo efektyvumas kolonėlėje siekė maždaug 75 %, kai pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija nuotekose buvo 5,7 mg/l ir padidėjo iki 90 %, kai pradinė $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija nuotekose padidėjo iki 47 mg/l. Šio tyrimo sąlygomis fosforo pašalinimo efektyvumas nežymiai priklausė nuo nuotekų pH (žr. 3.12 pav.).



3.12 pav. Fosforo sulaikymo efektyvumo kolonėlėje priklausomybė nuo nuotekų pH

Kaip matyti iš 3.12 paveikslo, didėjant nuotekų pH, mažėja fosforo sulaikymo kolonėlėje efektyvumas. Rezultatai neprieštarauja Boujelben'as ir kt. (2008) atlikto tyrimo rezultatams, kai apskaičiuotas optimalus sorbentų fosfato jonų sulaikymo pH yra 5 (Boujelben ir kt., 2008).

Nuotekų (po biologinio valymo) pH paprastai artimas neutraliam (7), todėl optimalios fosforo sulaikymo sąlygos beveik nepasiekiamos.

Vienas iš svarbiausių kriterijų vertinant fosforo šalinimo efektyvumą mažo pajėgumo nuotekų valymo įrenginiuose yra kolonėlės užpildo sorbcinė geba. Ši savybė lemia, kiek efektyviai sorbentas gali adsorbuoti fosforo junginius iš pratekančių nuotekų srauto. Pasak Bunce et al. (2018), užpildo pasirinkimas turi būti pagrįstas ne tik jo cheminėmis savybėmis, bet ir galimybe stabiliai funkcionuoti kintančiomis apkrovos sąlygomis. Autoriai pabrėžia, kad daugelis tradiciškai naudojamų sorbentų, tokių kaip smėlis ar žvyras, neturi reikšmingo fosforo sulaikymo gebėjimo, todėl jų taikymas efektyviam fosforo šalinimui yra ribotas. Tuo tarpu tokios medžiagos kaip geležies arba aliuminio junginiais modifikuoti sorbentai, arba tam tikros rūšies bioanglys, pasižymi ženkliai didesniu fosforo adsorbcijos pajėgumu. Sorbcinė geba yra glaudžiai susijusi su aktyviųjų vietų skaičiumi, paviršiaus struktūra ir cheminiu reaktyvumu – visa tai lemia, kaip ilgai ir efektyviai sorbentas gali būti naudojamas nekeičiant jo. Taigi, norint užtikrinti tvarų tretinį nuotekų valymą, būtina ne tik pasirinkti

tinkamą užpildo tipą, bet ir atsižvelgti į jo eksploatacinį pajėgumą sulaikyti fosforą per visą tarnavimo laiką.

Apskaičiuojamas kolonėlės užpilde sulaikytas fosforo kiekis (kiekvienam eksperimentui):

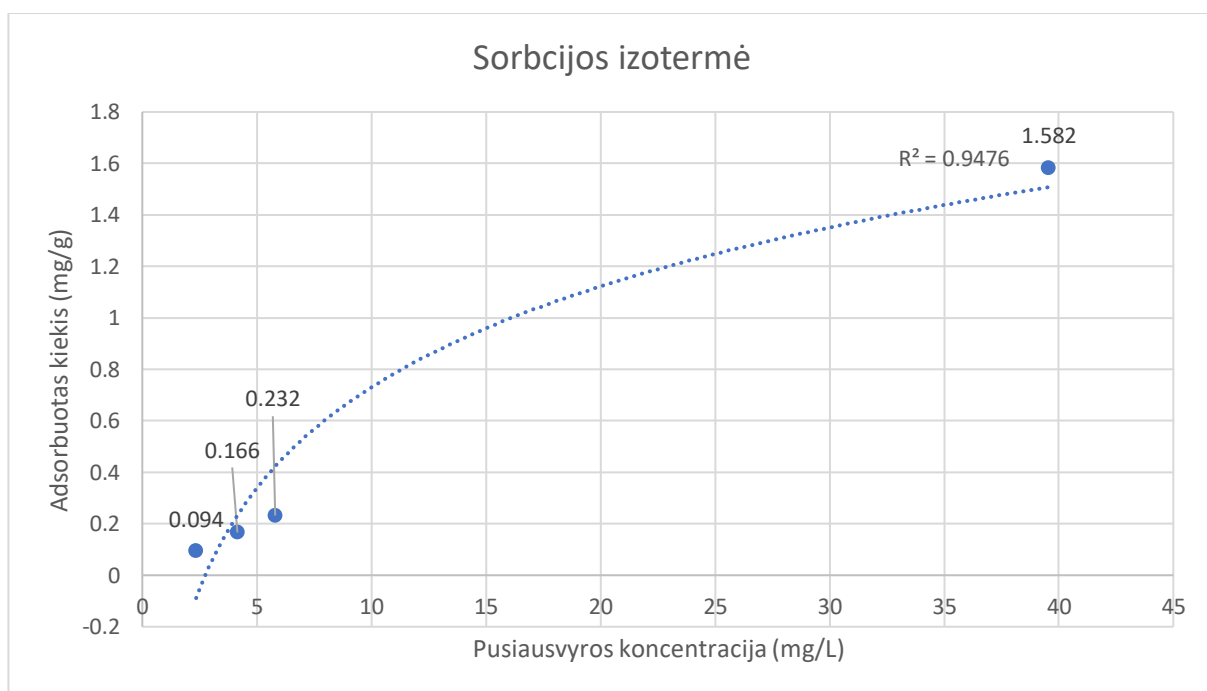
3.1 lentelė. Sulaikyto fosforo masės skaičiavimai

Matavimai	Pradinė koncentracija	Prafiltruotas tūris (l)	Sulaikyta fosforo masė(mg)
1	3,6	24,78	89.21
2	7,5	10,62	79.65
3	5,7	9,44	53.81
4	47,0	3,54	166.38
Bendra:			389.05

Norint apskaičiuoti fosforo sulaikymo gebą, naudojama formulė:

$$\text{Fosforo sulaikymo geba} = \frac{\text{Sulaikyto fosforo masė}}{\text{Kolonėlės užpildo masė}}, (\text{mg/g}); \quad (3.1)$$

$$\text{Fosforo sulaikymo geba} = \frac{389,05 \text{ mg}}{300\text{g}} = 1,290 \text{ mg/g}$$



3.13 pav. Sorbcijos izotermė

Apskaičiuota fosforo sulaikymo geba siekė 1,29 mg/g, tai yra mažiau nei kai kuriuose literatūros šaltiniuose aprašytos vertės, kur sorbentų geba viršija 10 mg/g (pvz., Bunce et al., 2018). Mažesnė gauta reikšmė gali būti paaiškinama ne visiškai išnaudotu sorbento pajėgumu, nes eksperimentas buvo nutrauktas nepasiekus sorbento prisotinimo. Be to, įtakos galėjo turėti naudojamo sorbento frakcijos dydis, kontaktinis laikas ir srauto sąlygos. Siekiant tikslesnio sorbento įvertinimo, būtų tikslinga atlikti papildomus tyrimus.

3.1. Gautų rezultatų analizė

Atliktų eksperimentų metu buvo tirta trijų skirtingų sorbentų – GEH®102, SBGx ir plieno drožlių – fosforo šalinimo iš biologiškai valytų buitinių nuotekų efektyvumas. Rezultatai parodė reikšmingus skirtumus tarp sorbentų veiksmingumo ir stabilumo per laiką, o tai leidžia detaliai įvertinti kiekvienos medžiagos potencialą remiantis (Shi – Xu Wang, Yun – Xin Huang, Qi – Fan Wu, Wei Yao, Yao – Yao Lu, Bao – Cheng Huang & Ren – Cun Jin (2024)). Pirmiausia, GEH®102 sorbentas pasižymėjo ypač dideliu pradiniu efektyvumu – virš 98 %, tačiau per 20 valandų jo efektyvumas sumažėjo iki 61 %. Toks rezultatas matomas 3.1–3.4 paveiksluose, kur $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos pokytis akivaizdus.

Šis reiškinys atitinka mokslinėje literatūroje aprašytus geležies oksidų savybių pokyčius ilgalaikio naudojimo metu (Wang ir kt., 2024). Adsorbcijos efektyvumą riboja paviršiaus pasisavinimas ir sumažėjęs reakcinių vietų aktyvumas. Be to, vizualūs duomenys iš 3.1–3.4 paveikslų aiškiai atskleidžia $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos didėjimą po pradinio efektyvumo piko, kas siejasi su desorbcijos pradžia arba adsorbcijos vietų užsipildymu. Toks GEH®102 veikimo pobūdis rodo jo tinkamumą trumpalaikiam naudojimui, tačiau ne ilgalaikėms sistemoms be regeneracijos galimybės.

SBGx sorbentas, priešingai nei GEH®102, pasižymėjo pradine žema adsorbcija (3–41 %), tačiau eksperimento pabaigoje efektyvumas išaugo iki 44 %. Šis rezultatas matomas 3.5–3.9 paveiksluose, kur $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos mažėjimas ryškėja tik vėlesnėse stadijose. Literatūroje (Wang ir kt., 2024) toks elgesys siejamas su Fe(II) oksidacija į Fe(III), kuri gali būti bakterinės veiklos pasekmė. Tai rodo, kad SBGx galėtų būti efektyvus, jei būtų užtikrintos palankios mikrobiologinės sąlygos kolonėlėje.

Plieno drožlės iš pradžių neveikė efektyviai, tačiau eksperimentui einant į pabaigą pasiektas net 94 % $\text{PO}_4\text{-P}$ šalinimo efektyvumas. Tai atitinka literatūros duomenis apie laipsnišką aktyvavimąsi ir stiprių vidinių kompleksų susidarymą (Wang ir kt., 2024). Be to, po regeneracijos naudojant NaOH ir H_2SO_4 , efektyvumas pasiekė net 95,7 %, o tai įrodo šios medžiagos regeneracijos potencialą ir tvarų naudojimą ilgalaikėse sistemose.

Ateities tyrimuose rekomenduojama atlikti ilgalaikius eksperimentus realiomis sąlygomis, įvertinti sorbentų poveikį priklausomai nuo aplinkos kintamųjų, taip pat plačiau tirti regeneracijos ciklus ir galimą sorbentų taikymą žemės ūkyje kaip lėtai išsiskiriančių fosforo trąšų šaltinį. Dabartiniai duomenys rodo, kad plieno drožlės, kaip pigus ir efektyvus sorbentas su gera regeneracijos savybe, gali tapti esminiu komponentu mažo masto NVĮ fosforo šalinimo procesuose. Geležies oksidai ir oksido hidroksidai yra žinomi kaip „geležies oksidai“ ir yra plačiai naudojami įvairiose disciplinose. Pagrindiniai geležies oksidai yra hematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetitas (Fe_3O_4), goetitas ($\alpha\text{-FeOOH}$) ir ferihidritas ($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Geležies oksidai plačiai naudojami kaip veiksmingi fosforo adsorbentai dėl didelio specifinio paviršiaus ploto, funkcinių grupių gausos, mažo toksiškumo ir lengvo prieinamumo.

Atliekant šį tyrimą buvo naudojama trys sorbentai – komercinis GEH®102, eksperimentinis SBGx ir plieno drožlės. Iš jų būtent plieno drožlės pasirodė efektyviausios – po kelių dienų eksperimentinio filtravimo pasiektas fosforo šalinimo efektyvumas viršijo 90 %. Be to, regeneravus šį sorbentą naudojant NaOH ir H_2SO_4 , efektyvumas atstatytas net iki 95,7 %. Šie rezultatai rodo didelį medžiagos ilgalaikį veiksmingumą ir galimą taikymą žiedinėje ekonomikoje.

Tuo tarpu Wang ir kt. (2023) tyrime buvo taikytas visai kitokio pobūdžio metodas – geležies – anglies mikroelektrolizė, kurios metu tarp Fe ir C dalelių susidaro galvaninis elementas. Šio proceso metu išsiskiria Fe^{2+} jonai, kurie sąveikauja su fosfatais ir sudaro netirpius junginius. Tyrime per 120 minučių buvo pasiektas 76,05 % $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pašalinimas iš sintetinės nuotekų sudėties, ir 88–94 % efektyvumas faktiniuose nuotekų pavyzdžiuose. Šis metodas yra greitas, tačiau reikalauja griežtai kontroliuojamos pH, temperatūros ir joninės sudėties aplinkos, taip pat reikia specialios įrangos ir energijos sąnaudų.

Lyginant šiuos du metodus, pastebima, kad plieno drožlių naudojimas yra žymiai paprastesnis, nereikalauja papildomos energijos, o sorbentas gali būti gamybos atliekos, kas itin aktualu mažo masto ar decentralizuotose valymo sistemose. Tuo tarpu Fe–C mikroelektrolizė gali būti efektyvesnė

intensyviai teršiamų arba pramoninių nuotekų valymui, kur reikalingas greitas atsakas ir yra galimybė užtikrinti tikslias veikimo sąlygas.

Šio tyrimo metu $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracijos mažėjimas buvo stebimas laipsniškai, o tai atspindi sorbcinį pobūdį. Wang tyrime šalinimas vyko daug greičiau dėl elektrocheminių reakcijų, tačiau tokios sistemos ne visada tinka realioms nuotekoms, kurios pasižymi didesniu cheminiu kintamumu. Be to, plieno drožlių regeneracija pademonstravo didelį potencialą – atstatytas efektyvumas praktiškai iki pradinio lygio, o tai reiškia ilgesnį eksploatacijos laiką ir mažesnes sąnaudas.

Kitas svarbus aspektas – kaip atsiimti fosforą iš panaudotų filtrų užpildų. Vienas iš iššūkių, siekiant įgyvendinti žiedinės ekonomikos principus fosforo šalinimo srityje, yra regeneruotų filtrų užpildų panaudojimas fosforo atkūrimui. Šiuo aspektu pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama struvito – magnio amonio fosfato – kristalizacijai, kaip potencialiam būdai atgauti iš užpildo išplautą fosforą. Struvitas – tai kristalinė medžiaga, sudaryta iš magnio, amonio ir fosfato junginių ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dažnai susiformuojanti nuotekų valymo metu. Dėl savo cheminės sudėties jis gali būti panaudojamas kaip vertinga lėtai tirpstanti fosforo trąša žemės ūkyje, prisidedanti prie tvaraus maistinių medžiagų ciklo užtikrinimo. Nors laboratoriniais tyrimais įrodyta, kad struvito nusodinimas iš regeneruotų filtrų tirpalų yra techniškai įmanomas, kol kas praktiniai sprendimai plačiu mastu dar nėra įgyvendinti. Tai lemia ne tik technologinių parametrų netikslumas, bet ir nepakankamai aiški ekonominė nauda. Vis dėlto, šios krypties vystymas galėtų sudaryti prielaidas ne tik sumažinti antrinių atliekų kiekį, bet ir užtikrinti vertingo ištekliaus grąžinimą į apytaką, ypač žemės ūkyje. Norint sukurti žiedinę fosforo ekonomiką, būtina sukurti naujoviškas nuotekų valymo sistemas, kurios galėtų grįžtamai pašalinti neorganinį fosfatą iki itin žemo lygio ($< 100 \mu\text{g/L}$).

IŠVADOS

1. Geležies turintys sorbentai yra itin efektyvūs fosforo šalinimui iš biologiniu būdu išvalytų nuotekų. Eksperimento rezultatai patvirtino, kad tokie sorbentai, kaip plieno drožlės, GEH®102 ir SBGx, geba veiksmingai surišti ištirpusio orto fosfato jonus. Jų efektyvumas priklauso ne tik nuo cheminės sudėties, bet ir nuo veikimo trukmės, sorbcinių paviršių būklės, aplinkos pH bei mikrobiologinės terpės. Taip pat svarbu, kad tokios medžiagos būtų vertinamos pagal jų galimybę būti regeneruotomis, nes ilgalaikis naudojimas padeda sumažinti eksploatacijos kaštus ir atliekų kiekį.

2. GEH®102 sorbentas pasižymėjo aukščiausiu pradiniu fosforo šalinimo efektyvumu – daugiau kaip 98 %, tačiau eksperimento eigoje sorbcinis pajėgumas palaipsniui mažėjo, kol pasiekė vos 44 %. Toks spartus efektyvumo kritimas leidžia daryti išvadą, kad šis sorbentas yra tinkamas trumpalaikiams ar vienkartiniams filtravimo ciklams. Be to, tyrimas neparodė efektyvios regeneracijos galimybių, todėl jo taikymas reikalauja reguliaraus sorbento keitimo.

3. SBGx sorbento efektyvumas pradiniam eksperimento etape buvo žemas – vos 3 %, tačiau vėliau padidėjo iki 44 %. Tikėtina, kad šis padidėjimas susijęs su geležies oksidų aktyvacija paviršiuje, veikiant mikrobiologiniams oksidacijos procesams. Tai leidžia manyti, kad šiam sorbentui gali būti naudingas 'įsidirbimo' laikotarpis, po kurio veiksmingumas stabilizuojasi ir padidėja. Ateities tyrimuose vertėtų nagrinėti ilgalaikio naudojimo bei regeneracijos galimybes.

4. Plieno drožlės, kaip pramoninės kilmės atliekos, pasirodė itin perspektyvios naudoti fosforo šalinimui iš nuotekų. Nors pradiniu filtravimo laikotarpiu jų efektyvumas buvo nedidelis, laiku bėgant jis nuolat augo ir eksperimento pabaigoje pasiekė net 94 %. Be to, atlikus regeneracijos procesą, plieno drožlių efektyvumas dar labiau padidėjo – iki 95,7 %, kas rodo puikias šios medžiagos atkūrimo savybes ir ilgaamžiškumą praktinėse sistemose.

5. Kadangi eksperimentas buvo atliekamas su tikromis, biologiniu būdu išvalytais buitinėmis nuotekomis, gauti rezultatai atitinka realias sąlygas, kurios susidaro nuotekų valymo įrenginiuose. Tai padidina tyrimo patikimumą ir leidžia tiesiogiai taikyti šias išvadas praktikoje. Sorbentų efektyvumo vertinimas tokiomis sąlygomis yra esminis žingsnis siekiant diegti ekonomiškas ir veiksmingas tretinio valymo priemones regioniniuose ar individualiuose valymo įrenginiuose.

6. Tyrimas atskleidė, kad fosforo šalinimui pasitelkiami perdirbti sorbentai atitinka žiedinės ekonomikos principus. Plieno drožlės, kaip antrinė žaliava, gali būti pritaikytos ne tik nuotekų valymui, bet ir po regeneracijos panaudojamos kaip terpė struvito kristalizacijai. Šis procesas leidžia atgauti fosforą iš išplautų regeneruotų kolonėlių, sudarant galimybę sintetinti struvitą – vertingą trąšą, galinčią būti naudojamą žemės ūkyje. Toks fosforo atgavimas užtikrina tvarų išteklių naudojimą ir prisideda prie tvarių aplinkosaugos bei išteklių valdymo sprendimų.

7. Remiantis atliktu tyrimu, galima daryti išvadą, kad tolesni tyrimai turėtų būti nukreipti į ilgalaikį sorbentų veiksmingumo stebėjimą, regeneruotų medžiagų poveikio aplinkai įvertinimą, bei šių medžiagų integracijos galimybių analizę į žemės ūkio sistemą kaip fosforo trąšų alternatyvą. Ypatingas dėmesys turėtų būti skiriamas regeneracijos ciklų skaičiui, sorbcinių savybių išlaikymui bei galimam poveikiui dirvožemio struktūrai ir biologijai.

REKOMENDACIJOS

1. Skatinti plieno drožlių naudojimą kaip sorbento mažo debito nuotekų valymo įrenginiuose. Eksperimento metu plieno drožlės pasirodė kaip itin efektyvus sorbentas, kurio $\text{PO}_4\text{-P}$ šalinimo efektyvumas siekė net 94 % ir po regeneracijos – iki 95,7 %. Todėl rekomenduojama jų taikymą plėtoti kaip prieinamą, ekonomišką ir lengvai pritaikomą sprendimą buitinių nuotekų tretinio valymo grandyje.

2. Numatyti „įsidirbimo“ laikotarpį renkantis geležies turinčius sorbentus. Tyrimas parodė, kad kai kurie sorbentai (ypač plieno drožlės) pradeda veikti efektyviai tik po tam tikro laiko. Rekomenduojama šiuos sorbentus pradžioje naudoti su mažesnėmis apkrovomis arba cikliška, kol jų paviršiuje susiformuoja oksiduotų junginių sluoksniai, užtikrinantys efektyvią fosfatų adsorbciją.

3. Taikyti sorbentų regeneracijos praktikas siekiant mažinti eksploatacines sąnaudas. Kadangi sorbentų regeneravimas parodė gerus rezultatus, būtina tobulinti regeneracijos metodikas ir įtraukti jas į eksploatacinius planus. Tai padėtų prailginti sorbentų tarnavimo laiką bei mažinti atliekų kiekį.

4. Integruoti sorbcinius filtrus į esamas biologinio valymo sistemas. Tyrimo metu naudotos nuotekos jau buvo apdorotos biologiniu būdu, todėl trečiosios pakopos filtrai gali būti puikus papildymas esamoms sistemoms, ypač ten, kur taikomi biologiniai metodai nesugeba pašalinti viso fosforo kiekio.

5. Vystyti ilgalaikius monitoringo planus. Atsižvelgiant į eksperimentinius duomenis ir sorbentų veikimo dinamiką laike, rekomenduojama stebėti sorbentų efektyvumą ilguoju laikotarpiu, ypač realiomis eksploatacijos sąlygomis (įvairūs sezoniniai kintamumai, nuotekų sudėties svyravimai, hidraulinės apkrovos ir kt.).

6. Tirti regeneruotų sorbentų poveikį dirvožemiui bei jų galimybę naudoti kaip trąšas. Tiek mokslinėje literatūroje, tiek tyrime iškelta galimybė naudoti panaudotus sorbentus žemės ūkyje. Tačiau būtina atlikti papildomus tyrimus dėl ilgalaikio poveikio dirvožemio struktūrai, augalų augimui ir galimiems sunkiųjų metalų pėdsakams.

7. Plėtoti standartizuotą metodiką sorbentų paruošimui ir bandymų atlikimui. Siekiant užtikrinti tyrimų palyginamumą ir praktinį pritaikomumą, rekomenduojama sukurti aiškias metodologines gaires sorbentų paruošimui, bandymų trukmei, filtravimo greičiui bei matavimo parametrams.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Abukhadra, M. R., Ali, S. M., Nasr, E. A., Mahmoud, H. A. A., & Awwad, E. M. (2020). Effective Sequestration of Phosphate and Ammonium Ions by the Bentonite/Zeolite Na–P Composite as a Simple Technique to Control the Eutrophication Phenomenon: Realistic Studies. *ACS Omega*, 5(24), 14656–14668. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C01399> .
- Adusei–Gyamfi, J., Ouddane, B., Rietveld, L., Cornard, J.–P., & Criquet, J. (2019). Natural organic matter–cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Research*, 160, 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064>
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., & Guo, W. (2016). Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy*, 84, 76–86. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2015.11.002> .
- Ai, D., Ma, H., Meng, Y., Wei, T., & Wang, B. (2023). Phosphorus recovery and reuse in water bodies with simple ball–milled Ca–loaded biochar. *Science of the Total Environment*, 860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160502>
- Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot–scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29(2), 173–191. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.06.013>
- Azam, H. M., Alam, S. T., Hasan, M., Yameogo, D. D. S., Kannan, A. D., Rahman, A., & Kwon, M. J. (2019). *Phosphorous in the environment: Characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(20), 20183–20207. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y>
- Bai, X., Jiang, Z., Fang, Y., Zhu, L., & Feng, J. (2022). Effects of Environmental Concentrations of Total Phosphorus on the Plankton Community Structure and Function in a Microcosm Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(14). <https://doi.org/10.3390/ijerph19148412>
- Ban, Z., Wei, T., Ke, X., Chen, A., Guan, X., Chen, Y., Qiu, G., Wei, C., Wu, H., Li, F., Peng, Y., & Zhao, W. (2023). Fate and distribution of phosphorus in coking wastewater treatment: From sludge to its derived biochar. *Science of the Total Environment*, 881. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163384>
- Baskar, A. V., Bolan, N., Hoang, S. A., Sooriyakumar, P., Kumar, M., Singh, L., Jasemizad, T., Padhye, L. P., Singh, G., Vinu, A., Balasubramanian, R., & Siddique, K. H. M. (2022). Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of the Total Environment*, 822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
- Benammar, L., Menasria, T., Ayachi, A., & Benounis, M. (2015). Phosphate removal using aerobic bacterial consortium and pure cultures isolated from activated sludge. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.011>
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small–scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, Article 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small–scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6(FEB).
- Carrillo, V., Castillo, R., Magrí, A., Holzapfel, E., & Vidal, G. (2024). Phosphorus recovery from domestic wastewater: A review of the institutional framework. *Journal of Environmental Management*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119812>
- Chu, Y.–B., Li, M., Liu, J.–W., Xu, W., Cheng, S.–H., & Zhao, H.–Z. (2018). Molecular insights into the mechanism and the efficiency–structure relationship of phosphorus removal by coagulation. *Water Research*, 147, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.006>

- Cordell, D., & White, S. (2011). Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. In *Sustainability* (Vol. 3, Issue 10, pp. 2027–2049). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su3102027>
- Ernest, E., Onyeka, O., David, N., & Blessing, O. (2017). Effects of pH, Dosage, Temperature and Mixing Speed on The Efficiency of Water Melon Seed in Removing the Turbidity and Colour of Atabong River, Awka–Ibom State, Nigeria. *International Journal of Advanced Engineering, Management and Science*, 3(5), 427–434. <https://doi.org/10.24001/ijaems.3.5.4>
- Fundneider, T., Alejo, L., & Lackner, S. (2020). Tertiary phosphorus removal to extremely low levels by coagulation–flocculation and cloth–filtration. *Water Science and Technology*, 82(1), 131–143. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.337>
- GÓMEZ–GALLEGO, T., SÁNCHEZ–CASTRO, I., MOLINA, L., TRASAR–CEPEDA, C., GARCÍA–IZQUIERDO, C., RAMOS, J. L., & SEGURA, A. (2024). Phosphorus acquisition by plants: challenges and promising strategies for sustainable agriculture in the XXI century. *Pedosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2024.05.002>
- GUIDELINES ON SANITATION AND HEALTH. (n.d.).
- Guan, Q.; Li, Y.; Zhong, Y.; Liu, W.; Zhang, J.; Yu, X.; Ou, R.; Zeng, G. A review of struvite crystallization for nutrient source recovery from wastewater, *Journal of Environmental Management*, Volume 344, 2023, 118383, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118383>.
- Gubernat, S., Masło'n, A., Czarnota, J., Koszelnik, P., 2020. Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—a review. *Materials (Basel)* 13, 3377, <https://doi.org/10.3390/ma13153377>.
- HE, S.–B., YAN, L., KONG, H.–N., LIU, Z.–M., WU, D.–Y., & HU, Z.–B. (2007). Treatment Efficiencies of Constructed Wetlands for Eutrophic Landscape River Water* * Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program)(No. 2002AA601013). *Pedosphere*, 17(4), 522–528. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(07\)60062-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(07)60062-9)
- Hou, L., Liang, Q., & Wang, F. (2020). Mechanisms that control the adsorption–desorption behavior of phosphate on magnetite nanoparticles: the role of particle size and surface chemistry characteristics. *RSC Advances*, 10(4), 2378–2388. <https://doi.org/10.1039/C9RA08517C>.
- Jakubėnas, A.; Dauknyš R.; Kirjanova, A. Fosfatų šalinimo iš nuotekų, panaudojant metalo drožles, tyrimai. 17-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos "Mokslas – Lietuvos ateitis" teminės konferencijos "Pastatų inžinerinės sistemos" straipsnių rinkinys, 2014 m. balandžio 11–12 d. Vilnius: Technika, 2014. ISSN 2029–7157, p. 26–31.
- Jjagwe, J., Olupot, P. W., & Carrara, S. (2023). Iron oxide nanoparticles/nanocomposites derived from steel and iron wastes for water treatment: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 343). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118236>
- Karasa, J., Ozola–Davidane, R., Gruskevica, K., Ozolina, K. A., Mikosa, L. I., & Kostjukovs, J. (2024). Phosphorus removal from municipal wastewater using calcium/iron oxide composites: Adsorption efficiency and impact on plant growth. *Science of the Total Environment*, 916, 170593. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170593>
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., & Açıkyıldız, M. (2004). Kinetic modeling of liquid–phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.042>
- Kareiva, A. Nuostabasis cheminių elementų pasaulis, Lietuvos mokslų akademija 2021, <https://www.lma.lt/uploads/LMA%20leidyba/Kareiva%20internetui1.pdf>.
- Kasprzyk, M., Czerwionka, K., & Gajewska, M. (2021). Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105335>
- Kirjanova, A. (2014). Buitinių nuotekų individualaus valymo technologijos tyrimai ir sukūrimas: daktaro disertacija. Vilnius: Tech–nika.

- Klimeski, A., Uusitalo, R., & Turtola, E. (2014). Screening of Ca- and Fe-rich materials for their applicability as phosphate-retaining filters. *Ecological Engineering*, 68, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.054>
- Kõiv, M., Vohla, C., Mõtsep, R., Liira, M., Kirsimäe, K., & Mander, Ü. (2009). The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 35(2), 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.04.006>
- Korkusuz, E. A., Beklioğlu, M., & Demirel, G. N. (2005). Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecological Engineering*, 24(3), 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.10.002>
- Langer, M., Väänänen, J., Boulestreau, M., Miehe, U., Bourdon, C., & Lesjean, B. (2017a). Advanced phosphorus removal via coagulation, flocculation and microsieving filtration in tertiary treatment. *Water Science and Technology*, 75(12), 2875–2882. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.166>
- Langer, M., Väänänen, J., Boulestreau, M., Miehe, U., Bourdon, C., & Lesjean, B. (2017b). Advanced phosphorus removal via coagulation, flocculation and microsieving filtration in tertiary treatment. *Water Science and Technology*, 75(12), 2875–2882. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.166>
- Lidbury, I. D. E. A., Murphy, A. R. J., Scanlan, D. J., Bending, G. D., Jones, A. M. E., Moore, J. D., Goodall, A., Hammond, J. P., & Wellington, E. M. H. (2016). Comparative genomic, proteomic and exoproteomic analyses of three *Pseudomonas* strains reveals novel insights into the phosphorus scavenging capabilities of soil bacteria. *Environmental Microbiology*, 18(10), 3535–3549. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13390>
- Liu, R., Chi, L., Wang, X., Sui, Y., Wang, Y., & Arandiyani, H. (2018). Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5269–5286. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.008>
- Lou, Y., Wang, P., Li, Y., Wang, L., Chen, C., Li, J., & Hu, T. (2024). Management of the designed risk level of urban drainage system in the future: Evidence from haining city, China. *Journal of Environmental Management*, 351, 119846. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2023.119846>
- Lyngsie, G., Penn, C.J., Hansen, H.C.B., Borggaard, O.K., 2014. Phosphate sorption by three potential filter material as assessed by isothermal titration calorimetry. *J. Environ. Manag.* 143, 26–33
- Lyons, G. A., Cathcart, A., Frost, J. P., Wills, M., Johnston, C., Ramsey, R., & Smyth, B. (2021). Review of two mechanical separation technologies for the sustainable management of agricultural phosphorus in nutrient-vulnerable zones. *Agronomy*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/agronomy11050836>
- Mažeikienė, A. (2019). Improving small-scale wastewater treatment plant performance by using a filtering tertiary treatment unit. *Journal of Environmental Management*, 232, 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.076>
- Mažeikienė, A.; Vaiškūnaitė, R.; Šarko, J. Sand from groundwater treatment coated with iron and manganese used for phosphorus removal from wastewater, *Science of The Total Environment*, Volume 764, 2021, 142915, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142915>.
- McLaren, T. I., Smernik, R. J., McLaughlin, M. J., Doolette, A. L., Richardson, A. E., & Frossard, E. (2020). The chemical nature of soil organic phosphorus: A critical review and global compilation of quantitative data. In *Advances in Agronomy* (Vol. 160, Issue 1, pp. 51–124). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.10.001>
- McIlroy, S. J., Kristiansen, R., Albertsen, M., Stokholm-Bjerregaard, M., Karst, S. M., & Nielsen, P. H. (2020). The Occurrence and Role of Tetrasphaera in Enhanced Biological Phosphorus Removal. *Water*, 12(2), 530. <https://doi.org/10.3390/w12020530>
- Mejia Duque Torres, C., Ciacci, L., & Passarini, F. (2023). Phosphorous flow analysis and resource circularity at the province level in north Italy. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101133>
- Mendes, L. R. D., Pugliese, L., Canga, E., Wu, S., & Heckrath, G. J. (2022). Analysis of reactive phosphorus treatment by filter materials at the edge of tile-drained agricultural catchments: A

- global view of the current status and challenges. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 324). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116329>
- Mendes, L.R.D., 2020. Edge-of-field technologies for phosphorus retention from agricultural drainage discharge applied sciences. *Appl. Sci.* 10 (2), 634, <https://doi.org/10.3390/app10020634>
- Muhmood, A.; Wu, S.; Lu, J.; Ajmal, Z.; Luo, H.; Dong, R. Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens, *Science of The Total Environment*, Volume 635, 2018, Pages 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.129>.
- (N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 151, Issue 1, 2008, Pages 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.057>.)
- Nobaharan, K., Novair, S. B., Lajayer, B. A., & Van Hullebusch, E. D. (2021). Phosphorus removal from wastewater: The potential use of biochar and the key controlling factors. *Water (Switzerland)*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/w13040>
- Omorie, M. O., Babalola, J. O., & Unuabonah, E. I. (2016). Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. *Desalination and Water Treatment*, 57(2), 518–544. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967726>
- Omwene, P. I., & Kobya, M. (2018). Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.005>
- Owodunni, A. A., & Ismail, S. (2021a). Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 42). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102096>
- Owodunni, A. A., & Ismail, S. (2021b). Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102096>
- Owodunni, A. A., Ismail, S., Kurniawan, S. B., Ahmad, A., Imron, M. F., & Abdullah, S. R. S. (2023b). A review on revolutionary technique for phosphate removal in wastewater using green coagulant. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 52). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103573>
- Öfverström, Svetlana, Åsa Davidsson, Salar Haghighatafshar, Hamse Kjerstadius, and Jes la Cour Jansen. 2020. "Waste Ochre for Control of Phosphates and Sulfides in Digesters at Wastewater Treatment Plants with Enhanced Biological Phosphorus Re-removal" *Clean Technologies* 2, no. 1: 116–126. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol2010008>.
- Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, 36(5), 511–529. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0436>
- Penn, C.; Chagas, I.; Klimeski, A.; Lyngsie, G. A Review of Phosphorus Removal Structures: How to Assess and Compare Their Performance. *Water* 2017, 9, 583. <https://doi.org/10.3390/w9080583>.
- Penn, C.J., Bowen, J.M., 2018. Design and Construction of Phosphorus Removal Structures for Improving Water Quality, 1st ed. Springer International Publishing: Gewerbestrasse, Switzerland, p. 228. ISBN 978–3–319–58657–1.
- Pinto, V. S., Araújo, J. S. C., Silva, R. C., da Costa, G. V., Cruz, J. N., Neto, M. F. A., Campos, J. M., Santos, C. B. R., Leite, F. H. A., & Junior, M. C. S. (2019). In silico study to identify new antituberculosis molecules from natural sources by hierarchical virtual screening and molecular dynamics simulations. *Pharmaceuticals*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/ph12010036>

- Preisner, M., Neverova–Dziopak, E., & Kowalewski, Z. (2020). An Analytical Review of Different Approaches to Wastewater Discharge Standards with Particular Emphasis on Nutrients. *Environmental Management*, 66(4), 694–708. <https://doi.org/10.1007/s00267-020-01344-y>
- Pugliese, L., Canga, E., Hansen, H., Kjærsgaard, Ch., Heckrath, g., Poulsen, T. Long-term phosphorus removal by Ca and Fe-rich drainage filter materials under variable flow and inlet concentrations, *Water Research*, Volume 247, 2023, 120792, ISSN 0043–1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120792>.
- Qin, G., Liu, J., Xu, S., & Sun, Y. (2021). Pollution source apportionment and water quality risk evaluation of a drinking water reservoir during flood seasons. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1–17. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041873>
- Qin, C.; Liu, H.; Liu, L.; Smith, S.; Sedlak, D.L.; Gu, A.Z. Bioavailability and characterization of dissolved organic nitrogen and dissolved organic phosphorus in wastewater effluents, *Science of The Total Environment*, Volume 511, 2015, Pages 47–53, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.005>.
- Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>
- Ren, J., Li, N., Wei, H., Li, A., & Yang, H. (2020). Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl₃ in conjunction with a starch-based flocculant. *Water Research*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115361>
- Ruiz–Cosgaya, L., Izquierdo, W. A., Martínez–Guijarro, R., Serralta, J., & Barat, R. (2024). *Ion exchange columns: A promising technology for nitrogen and phosphorus recovery in the main line of a wastewater treatment plant*. *Journal of Environmental Management*. Manuscript submitted for publication
- Rott, E., Steinmetz, H., & Metzger, J. W. (2018). Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants. In *Science of the Total Environment* (Vol. 615, pp. 1176–1191). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.223>
- Saeed, T., Naeem, A., Ud Din, I., Alotaibi, M. A., Alharthi, A. I., Wali Khan, I., Huma Khan, N., & Malik, T. (2020). Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants. *Microchemical Journal*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>
- Sajini, T., & Mathew, B. (2021). A brief overview of molecularly imprinted polymers: Highlighting computational design, nano and photo-responsive imprinting. *Talanta Open*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100072>
- Sarvajayakesavalu, S., Lu, Y., Withers, P. J. A., Pavinato, P. S., Pan, G., & Chareonsudjai, P. (2018). Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. In *Ecosystem Health and Sustainability* (Vol. 4, Issue 2, pp. 48–57). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/20964129.2018.1460122>
- Schellenberg, T., Subramanian, V., Ganeshan, G., Tompkins, D., & Pradeep, R. (2020). Wastewater Discharge Standards in the Evolving Context of Urban Sustainability–The Case of India. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00030>
- Shi–Xu Wang, Yun–Xin Huang, Qi–Fan Wu, Wei Yao, Yao–Yao Lu, Bao–Cheng Huang & Ren–Cun Jin (2024) A review of the application of iron oxides for phosphorus removal and recovery from wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 54:5, 405–423, DOI: 10.1080/10643389.2023.2242227
- Schmidt, S., & Laner, D. (2025). *Reducing the climate impact of residual waste treatment: A German case study on carbon management strategies*. *Journal of Environmental Management*, 349, 119527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.119527>

- Shilton, A.N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R.G., & Bilby, S.C. (2006). *Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience*. *Water Research*, 40(1), 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.002>
- Smol, M., Preisner, M., Bianchini, A., Rossi, J., Hermann, L., Schaaf, T., Kruopiene, J., Pamakštys, K., Klavins, M., Ozola–Davidane, R., Kalnina, D., Strade, E., Voronova, V., Pachel, K., Yang, X., Steenari, B. M., & Svanström, M. (2020). Strategies for sustainable and circular management of phosphorus in the baltic sea region: The holistic approach of the inPhos project. *Sustainability (Switzerland)*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/su12062567>
- Song, X., Zhang, R., Xie, T., Wang, S., & Cao, J. (2019). Deep Eutectic Solvent Micro–Functionalized Graphene Assisted Dispersive Micro Solid–Phase Extraction of Pyrethroid Insecticides in Natural Products. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00594>
- Stepova, K., Fediv, I., Mažeikienė, A., Šarko, J., & Mažeika, J. (2023). *Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and 2 Modified Clinoptilolite: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements* 4. 15. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>
- Stroom, J.M., Kardinaal, W.E.A., 2016. How to combat cyanobacterial blooms: strategy toward preventive lake restoration and reactive control measures. *Aquat. Ecol.* 50, 541–576.
- Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report.* (n.d.). <https://doi.org/10.2873/904613>
- Su, M.; Han, F.; Wu, Y.; Yan, Z.; Lv, Z.; Tian, D.; Wang, S.; Hu, S.; Shen, Z.; Li, Z. Effects of phosphate–solubilizing bacteria on phosphorous release and sorption on montmorillonite, *Applied Clay Science*, Volume 181, 2019, 105227, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105227>
- Suliman, M. A., Sajid, M., Nazal, M. K., & Islam, M. A. (2023). Carbon–based materials as promising sorbents for analytical sample preparation: Recent advances and trends in extraction of toxic metal pollutants from various media. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117265>
- Tibebe, D., Kassa, Y., & Bhaskarwar, A. N. (2019). Treatment and characterization of phosphorus from synthetic wastewater using aluminum plate electrodes in the electrocoagulation process. *BMC Chemistry*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0628-1>
- Toor, U. A., & Kim, D.–J. (2019). Effect of pH on phosphorus (P) dissolution and recovery from polyaluminum chlorides (PAC) sludge. *Journal of Environmental Management*, 239, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.049>
- Tran, N. N., Yu, Q. J., Nguyen, T. P., & Wang, S.–L. (2020). Coagulation of chitin production wastewater from shrimp scraps with by–product chitosan and chemical coagulants. *Polymers*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/polym12030607>
- Turiel, E., & Martín–Esteban, A. (2019). Molecularly imprinted polymers–based microextraction techniques. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 118, 574–586. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.016>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan–based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, 224, 373–387. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.05.040>
- Venkateshwaran, K., Pokhrel, N., Hussein, F., Antony, E., & Mayer, B. K. (2018). Phosphate removal and recovery using immobilized phosphate binding proteins. *Water Research X*, 1. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2018.09.003>
- Vohla, C., Köiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., & Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands–A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70–89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>
- Walia, S., Sobhani, D., Bradshaw, C., & Kazemian, H. (2025). *Novel porous glass from recycled waste for efficient phosphorus capture in wastewater: A case study*. *Journal of Water Process Engineering*, 70, 106922. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106922>

- Walsh, M., Schenk, G., & Schmidt, S. (2023). Realising the circular phosphorus economy delivers for sustainable development goals. *Npj Sustainable Agriculture*, 1(1). <https://doi.org/10.1038/s44264-023-00002-0>
- Wang, N., Feng, J., Chen, J., Wang, J., & Yan, W. (2017). Adsorption mechanism of phosphate by polyaniline/TiO₂ composite from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 316, 33–40. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.01.066>
- Williams, A. (2023, June 6). *The world's farms are hooked on phosphorus. It's a problem*. Wired. <https://www.wired.com/story/the-worlds-farms-are-hooked-on-phosphorus-its-a-problem/>
- Wu, G., Ma, J., Li, S., Guan, J., Jiang, B., Wang, L., Li, J., Wang, X., & Chen, L. (2018). Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 360–371. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.05.105>
- Wu, X., Peng, J., Liu, P., Bei, Q., Rensing, C., Li, Y., Yuan, H., Liesack, W., Zhang, F., & Cui, Z. (2021). Metagenomic insights into nitrogen and phosphorus cycling at the soil aggregate scale driven by organic material amendments. *Science of the Total Environment*, 785. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147329>
- Xu, H., Paerl, H. W., Qin, B., Zhu, G., & Gao, G. (n.d.). Xu, Hai, Hans W. Paerl, Boqiang Qin, Guangwei Zhu, and Guang Gao. Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China. *Limnol. Oceanogr.*, 55(1), 2010, 420–432
- Yang, Q., Wang, X., Luo, W., Sun, J., Xu, Q., Chen, F. et al. (2018). Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 247, 537–544. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.09.136>
- Yang, K., Li, Z., Zhang, H., Qian, J., & Chen, G. (2010a). Municipal wastewater phosphorus <https://doi.org/10.1080/09593330903573223>
- Yang, K., Li, Z., Zhang, H., Qian, J., & Chen, G. (2010b). Municipal wastewater phosphorus removal by coagulation. *Environmental Technology*, 31(6), 601–609. <https://doi.org/10.1080/09593330903573223>
- Yin, Y., Wang, H., Wu, X., Zhang, Y., & Zhang, X. (2024). Recent progress in iron-based materials for phosphorus removal and recovery from wastewater: Mechanisms, performance and future prospects. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 23, 100861. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100861>
- Yuan, Z., Zhang, Y., Wang, X., Wang, Y., Wang, S., Wu, J., & Chen, Y. (2022). Impact of primary sedimentation on granulation and treatment performance in a full-scale aerobic granular sludge wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management*, 318, 115551. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115551>
- Zhang, X., Chen, J., & Li, J. (2020). The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association. *Chemosphere*, 251, 126360. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126360>
- Zhang, M.; Zheng, K.; Jin, J.; Yu, X.; et al. Effects of Fe(II)/P ratio and pH on phosphorus removal by ferrous salt and approach to mechanisms, Separation and Purification Technology, Volume 118, 2013, Pages 801–805, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.034>